

SÉRIE A, N° 3226

N° D'ORDRE :

4098

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE BENOIT A LA GUILLAUME

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RECOMBINAISON DES
PORTEURS EN EXCÈS DANS LE GERMANIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD..... *Président.*

JACQUINOT..... } *Examineurs.*
AIGRAIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

SÉRIE A, N° 3226

N° D'ORDRE :

4098

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CLAUDE BENOIT A LA GUILLAUME

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RECOMBINAISON DES
PORTEURS EN EXCÈS DANS LE GERMANIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD.....	<i>Président.</i>
JACQUINOT.....	} <i>Examineurs.</i>
AIGRAIN.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUELET	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PLANTFOL	T	Botanique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MANGEROT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. générale.	HOCART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique des solides.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie organ.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUCUÉ	T	Statistiques Math.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
SOLEILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD	T	Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).

PROFESSEURS (*suite*)

PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	I	Énergétique générale.
E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P. C. B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTANG		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCHAY		Chimie générale (P.C.B.).	NOIROU		Évolution des êtres organisés.
AUGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMANN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Econométrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMANN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHET		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général C. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RECOMBINAISON DES PORTEURS EN EXCÈS DANS LE GERMANIUM ⁽¹⁾

Par CLAUDE BENOIT A LA GUILLAUME

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

I. — *Divers processus de recombinaison dans le germanium.*

Recombinaison bande à bande.

Recombinaison par centres recombinants.

Compétition entre ces deux processus.

Description des appareils utilisés.

Résultats expérimentaux.

Répartition spectrale et rendement radiatif.

Nature des centres recombinants.

II. — *Structure de l'émission due aux dislocations.*

Procédé de séparation.

Résultats obtenus vers 77° K.

Résultats obtenus vers 20° K.

Résultats obtenus entre 90° et 300°.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

III. — *Interprétation des résultats.*

Modèle à un type de centre.

Modèle utilisant la compétition de plusieurs niveaux avec un niveau profond.

Modèle utilisant un état excité du centre non chargé.

Niveaux d'énergie introduits par les dislocations dans le germanium.

RÉSUMÉ.

INTRODUCTION

Dans le germanium, on sait facilement créer des densités de porteurs, électrons et trous libres, très supérieures aux densités à l'équilibre. Cette circonstance se produit en particulier dans les jonctions *n-p* polarisées dans le sens direct. Le retour aux conditions d'équilibre s'effectue grâce à la recombinaison des paires électron-trou libres en excès. Divers mécanismes de recombinaison interviennent : la recombinaison bande à bande, avec le concours d'un phonon, et la recombinaison par l'intermédiaire de centres recombinants, ce second mécanisme étant en général le plus efficace.

Haynes et Briggs (8) d'une part et R. Newman (14) ont mis en évidence une émission infra-rouge due à la recombinaison bande à bande.

A la suite des calculs de Shockley, Read (18) et Hall (7), l'étude de la durée de vie des porteurs minoritaires, en fonction de la position du niveau de Fermi et de la température, permet de déterminer certaines caractéristiques des centres recombinants : le niveau d'énergie de l'électron lié au centre, et si la densité de centres est connue, la section efficace de capture d'un électron libre par un centre vide, et d'un trou libre par un centre occupé.

Nous avons montré que la recombinaison par l'intermédiaire de certains centres recombinants est partiellement radiative à basse température. L'étude la lumière infra-rouge émise permet une analyse beaucoup plus précise du mécanisme de recombinaison, surtout lorsque la recombinaison se produit par l'intermédiaire de plusieurs niveaux. Notre étude concerne principalement les dislocations. Nous montrons que la recombinaison des paires électron-trou sur les dislocations produit l'émission d'un certain nombre de raies entre 0,50 eV et 0,71 eV et nous proposons un modèle pour rendre compte des faits observés.

LISTE DES NOTATIONS COMMUNES
A L'ENSEMBLE DU TEXTE

n_0	densité d'électrons libres à l'équilibre dans le germanium considéré
p_0	densité de trous libres à l'équilibre dans le germanium considéré,
n	densité d'électrons libres dans le germanium hors d'équilibre,
p	densité de trous libres dans le germanium hors d'équilibre,
δ	défini par $n = n_0 + \delta$, $p = p_0 + \delta$ (on néglige le piégeage),
n_1	densité d'électrons libres dans du germanium à l'équilibre si le niveau de Fermi est en E_1 ,
p_1	densité de trous libres dans du germanium à l'équilibre si le niveau de Fermi est en E_1 :

$$(n_1 p_1 = n_0 p_0 = n_i^2),$$

n_2, p_2	définitions analogues par rapport à E_2 ,
U	vitesse de recombinaison, en nombre de paires électron-trou par centimètre cube et par seconde,
A	coefficient intervenant dans la recombinaison bande à bande ($U = Anp$),
B	coefficient intervenant dans la recombinaison par centres recombinaisons, à haut niveau ($U = B\delta$),
D	coefficient de diffusion des trous libres,
F	niveau de Fermi,
E_c	énergie au bas de la bande de conduction,
E_v	énergie au haut de la bande de valence,
N_c	densité effective de places dans la bande de conduction ($N_c = A_c T^{3/2}$)
N_v	densité effective de places dans la bande de valence,
N_r	densité de centres recombinants,
N_d	densité de dislocations,
T	température absolue,
k	constante de Boltzmann,
$\vec{K}$	vecteur d'onde,
ν	fréquence,
h	constante de Planck,
E	énergie ($E = h\nu$).

CHAPITRE PREMIER

Divers processus de recombinaison.

Recombinaison bande à bande. — Rappelons d'abord le schéma des bandes d'énergie dans le germanium (fig. 1). La bande de valence a un maximum au centre de la zone de Brillouin et la bande de conduction a quatre minima équivalents situés sur le bord de la zone de Brillouin dans la direction (1, 1, 1). La recombinaison bande à bande doit

donc s'effectuer avec émission ou absorption d'un phonon pour assurer la conservation de la quantité de mouvement. La bande de conduction a aussi un minimum au centre de la zone de Brillouin situé à environ 0,14 eV au-dessus des quatre minima précédents. Ce minimum contient une faible proportion des électrons de conduction qui peuvent se recombiner avec les trous par une transition directe. La section efficace pour cette transition est beaucoup plus grande que pour la transition indirecte, de sorte que, à température ordinaire, les deux processus jouent un rôle comparable. A basse température, seule intervient la transition indirecte, car il n'y a pratiquement plus d'électrons libres dans le minimum situé au centre de la zone de Brillouin.

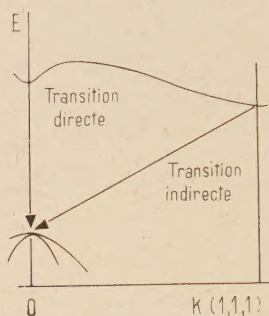


Fig. 1. — Structure des bandes d'énergie dans le germanium.

bande par centimètre cube et par seconde est proportionnel au produit des densités d'électrons et de trous libres :

$$R = R_i \frac{np}{n_i}$$

($R = R_i$ dans le germanium à l'équilibre).

On peut relier l'émission de recombinaison bande à bande à l'absorption fondamentale (20). D'après le principe du bilan détaillé, dans le germanium à l'équilibre, le nombre de photons d'énergie comprise entre E et $E + dE$ absorbés par centimètre cube et par seconde est égal au nombre de photons créés par recombinaison. On trouve une répartition spectrale, exprimée en nombre de photons par intervalle d'énergie, de la forme :

$$\frac{\alpha(E) N^2(E) E^2}{\exp \frac{E}{kT} - 1}$$

$\alpha(E)$: coefficient d'absorption du germanium ;

$N(E)$: indice du germanium (N dépend peu de E dans l'intervalle considéré).

La figure 2 représente la variation du coefficient d'absorption α en

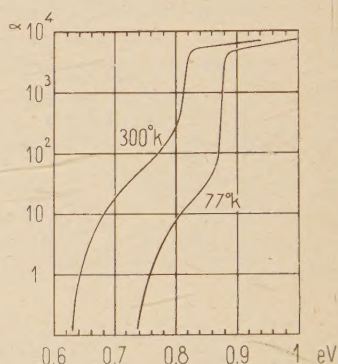


Fig. 2. — Coefficient d'absorption du germanium à 77° K et 300° K.

fonction de E à 77°K et à 300°K (6). La figure 3 représente la répartition spectrale de la lumière de recombinaison bande à bande à 77°K et 300°K , calculée en utilisant la formule ci-dessus. A 77°K , le calcul nécessite la connaissance des faibles valeurs de $\alpha(E)$. Nous avons utilisé les résultats de MacFarlane et Roberts (12). La figure 3 montre également la répartition spectrale calculée en tenant compte de la réabsorption par 6 mm de germanium à la température considérée. On voit que, à 77°K , la recombinaison directe joue un rôle négligeable.

Dans le germanium hors d'équilibre ($np > n_i^2$), la répartition spectrale de la lumière de recombinaison bande à bande reste la même que

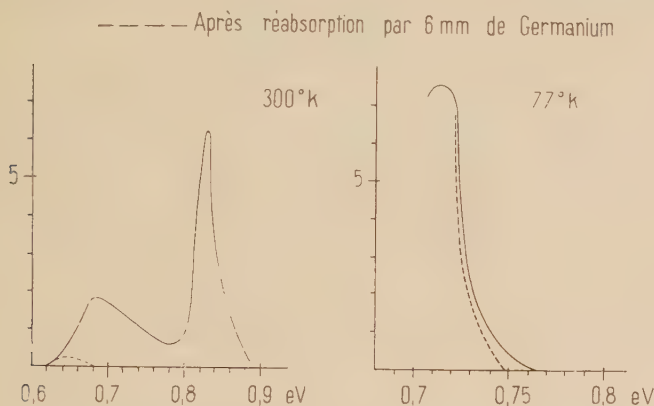


Fig. 3. — Répartition spectrale calculée de la lumière de recombinaison bande à bande dans le germanium.

dans le germanium à l'équilibre (à condition que la répartition des électrons, ou des trous, ne soit pas dégénérée). Car les électrons libres se mettent en équilibre entre eux en un temps beaucoup plus court que leur durée de vie, ce qui permet de décrire leur répartition à l'aide d'un quasi-niveau de Fermi ; il en est de même pour les trous libres.

La valeur de R_i déduite des mesures d'absorption est d'environ $1,6 \times 10^{13}$ à 300°K , ce qui correspond à une durée de vie des porteurs en excès d'environ 0,75 seconde dans du germanium intrinsèque. Les valeurs expérimentales de la durée de vie des porteurs en excès sont toujours inférieures à quelques millisecondes. Donc il intervient d'autres processus de recombinaison plus efficaces.

Recombinaison par l'intermédiaire de centres recombinants. — W. Shockley, W. T. Read (18) et R. N. Hall (7) ont fait un calcul phénoménologique de la vitesse de recombinaison par l'intermédiaire de centres recombinants. Le modèle utilisé est le suivant : on suppose une den-

sité N_T de centres, l'électron lié au centre ayant un niveau d'énergie E_T situé dans la bande interdite. Un centre vide capte un électron libre, puis un centre occupé capte un trou libre. C_n et C_p désignent les probabilités moyennes de capture d'un électron libre par un centre vide, d'un trou libre par un centre occupé. Le principe du bilan détaillé permet de calculer en fonction de C_n la probabilité d'émission d'un électron libre par un centre occupé, et en fonction de C_p la probabilité d'émission d'un trou libre par un centre vide. On calcule la probabilité d'occupation d'un centre en exprimant qu'il arrive autant d'électrons que de trous sur les centres. L'expression de la vitesse de recombinaison que l'on obtient est :

$$U = N_T \frac{C_n C_p (pn - p_1 n_1)}{C_n (n + n_1) + C_p (p + p_1)}.$$

n, p désignent les densités réelles d'électrons et de trous libres,

n_1, p_1 désignent les densités d'électrons et de trous libres dans du germanium à l'équilibre lorsque le niveau de Fermi F est sur les centres recombinants ($F = E_T$).

n_0 et p_0 désignant les densités d'électrons et de trous libres à l'équilibre, la neutralité électrique exige que :

$$n = n_0 + \delta \qquad p = p_0 + \delta$$

(on néglige la variation de population des centres recombinants, c'est-à-dire les phénomènes de piégeage, ce qui est valable si δ n'est pas trop petit).

Dans le cas d'un spécimen du type n (p_0 négligeable), la formule ci-dessus devient :

$$U = N_T \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} \frac{\delta(\delta + n_0)}{\delta + \frac{C_n(n_0 + n_1) + C_p p_1}{C_n + C_p}}.$$

U devient proportionnel à δ pour δ assez grand.

Compétition entre la recombinaison bande à bande et la recombinaison par centres recombinants dans le cas où la densité des porteurs injectés est grande devant la densité des porteurs à l'équilibre. — On considère une jonction $p-n$ plane, polarisée dans le sens direct. Il y a injection d'une densité $\delta(x)$ de trous libres dans la région n (x étant la distance perpendiculairement à la jonction). $J_p(x)$ et $J_n(x)$ désignent les densités de courant de trous et d'électrons (exprimées en nombre de porteurs par cm^2 et par seconde) ; on a :

$$J_n(x) + J_p(x) = \text{constante}$$

et :

$$\frac{d}{dx} J_p(x) = - \frac{d}{dx} J_n(x) = - A \delta^2(x) - B \delta(x).$$

On suppose $\delta > 0$; $n_0 A \delta^2(x)$ représente la recombinaison bande à bande; $B \delta(x)$ la recombinaison par centres recombinants :

$$\left(A = \frac{R_i}{n_i^2} \quad B = N_T \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} = \frac{1}{\tau_1} \right).$$

τ_1 , est la durée de vie à haut niveau d'injection. L'expérience montre que τ_1 est en général supérieur à la durée de vie τ_0 à bas niveau d'injection.

Dans la région n , le champ électrique est faible, le courant est un courant de diffusion :

$$J_p(x) = -D \frac{d\delta(x)}{dx}.$$

D désigne le coefficient de diffusion des trous.

D'où l'équation :

$$D \frac{d^2}{dx^2} \delta(x) = A \delta^2(x) + B \delta(x). \quad (1)$$

Le nombre de paires électron-trou qui se recombinent par seconde et par centimètre carré de surface de la jonction vaut :

$$N_1 = A \int_0^\infty \delta^2(x) dx \text{ pour le processus bande à bande,}$$

$$N_2 = B \int_0^\infty \delta(x) dx \text{ par les centres recombinants.}$$

On a évidemment $N_1 + N_2 = J_p(x=0)$, car tous les trous injectés doivent se recombiner.

La résolution de l'équation (1) conduit aux résultats suivants :

$$\left. \begin{aligned} \delta(x) &= 6b \frac{\beta}{\beta+2} \frac{\exp\left(-\frac{x}{L}\right)}{\left(1 - \frac{\beta}{\beta+2} \exp - \frac{x}{L}\right)^2} \\ N_1 &= \frac{3}{2} ab(\beta^3 + 3\beta^2) \\ N_2 &= 3ab\beta \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

avec :

$$a = D^{1/2} B^{1/2}, \quad b = \frac{B}{A}, \quad L = D^{1/2} B^{-1/2}, \quad \beta = \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\delta_0}{b}\right)^{1/2} - 1$$

et :

$$I_0 = a \delta_0 \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\delta_0}{b}\right)^{1/2}.$$

δ_0 et I_0 désignent la densité de trous et la densité de courant de trous au point $x=0$.

Si $\delta_0 \ll b$, (2) devient :

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \frac{1}{2} \frac{I_0^2}{ab} \\ N_2 &= I_0 - \frac{1}{2} \frac{I_0^2}{ab} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

et $I_0 = a\delta_0$. Dans ce cas, la recombinaison s'effectue presque uniquement par les centres recombinants.

Dans le calcul précédent, on n'a pas tenu compte de la réabsorption de la lumière émise par recombinaison. En effet, un photon créé par recombinaison peut être réabsorbé un peu plus loin en recréant une paire électron-trou, ce qui aurait pour effet de perturber la répartition $\delta(x)$ calculée ci-dessus. Seule la lumière émise par recombinaison bande à bande est en partie réabsorbée. A 77° K, au maximum de l'émission bande à bande, le coefficient d'absorption vaut 0,02. Comme $\delta(x)$ n'a de valeur appréciable que dans une région d'épaisseur l inférieure à 1 mm, la réabsorption joue un rôle négligeable sur $\delta(x)$. On fera seulement une correction due au fait que l'on observe la lumière émise après un certain trajet dans le germanium. Vers 300° K, le coefficient d'absorption vaut $4 \cdot 10^3$ pour le maximum de l'émission bande à bande directe. Après un parcours de 10 μ , cette lumière est réabsorbée à 99 p. 100. Donc, si une paire électron-trou se recombine par le processus bande à bande direct, elle réapparaîtra à une distance inférieure à 10 μ . Ce processus joue un rôle négligeable dans l'annihilation des paires électron-trou et ne perturbe pas la répartition $\delta(x)$. La valeur de A devra tenir compte seulement de la recombinaison bande à bande indirecte. A 300° K, au maximum de la raie indirecte, le coefficient d'absorption vaut 10. $\delta(x)$ sera donc perturbée dans une certaine mesure. Cependant, si $N_1 \ll N_2$ (courant I_0 faible), c'est la recombinaison par centres recombinants qui prédomine et qui fixe la répartition $\delta(x)$. Les formules (3) seront encore valables.

Par la suite, les formules (2) seront utilisées seulement à basse température.

Rendement radiatif de la recombinaison par centres recombinants. — Soit η le rendement radiatif de la recombinaison par l'intermédiaire de centres recombinants, exprimé en photons par paires électron-trou. Un rendement inférieur à 1 peut être obtenu pour diverses raisons : l'énergie mise en jeu dans la recombinaison par un type de centre recombinant peut être dissipée, soit sous forme de lumière, soit sous forme de vibrations thermiques du réseau cristallin. Il peut également exister plusieurs types de centres, dont certains donnent lieu à des transitions non radiatives.

On désigne par J_1 et J_2 les intensités, exprimées en nombre de photons par centimètre carré de jonction, des émissions relatives au pro-

cessus bande à bande et par centres recombinants. Le rendement radiatif de la recombinaison bande à bande étant supposé égal à 1, on a les relations :

$$J_1 = N_1 \quad J_2 = \eta N_2.$$

Précisons que η est le rendement radiatif de l'une des deux phases de la recombinaison par centre, par exemple la capture d'un trou par un centre occupé.

On peut obtenir η en mesurant J_2 en valeur absolue pour une valeur I_0 assez faible pour que l'on puisse appliquer la relation (3) :

$$\eta = \frac{J_2}{I_0}.$$

On peut aussi obtenir η en mesurant J_1 et J_2 en valeur relative (J_1, J_2 en valeur absolue) pour différentes valeurs de I_0 . Si l'on trace $\log N_1$ et $\log N_2$ en fonction de $\log I_0$, $\log J_1$ et $\log J_2$ en fonction de $\log I_0$, on peut faire coïncider la courbe $\log N_1$ fonction de $\log I_0$ avec la courbe $\log J_1$ fonction de $\log I_0$ par une translation. La courbe $\log J_2$ fonction de $\log I_0$ se déduira alors de la courbe $\log N_2$ fonction de $\log I_0$ par une translation $\log \eta$ parallèlement à l'axe des N .

Description des appareils utilisés.

Préparation des échantillons. — Le spécimen de germanium utilisé est taillé en forme de sphère de Weierstrass de rayon voisin de 5 mm (fig. 4). Par rapport à un spécimen ayant une face de sortie plane, on trouve un gain d'environ 25 sur la lumière utilisable à l'entrée d'un spectromètre de largeur de fente et d'ouverture données (3). Ceci résulte de la forte valeur de l'indice du germanium, égale à 4 pour la lumière considérée.

On réalise au point de Weierstrass une jonction p - n d'environ 1 mm de diamètre en utilisant les techniques classiques d'alliage : jonction à l'indium ou à l'aluminium sur du germanium de type n , jonction au plomb antimoné sur du germanium de type p . On réalise un contact ohmique annulaire par soudure à l'étain sur une plaquette de covar. Un couple cuivre-constantan est également placé sur la jonction.

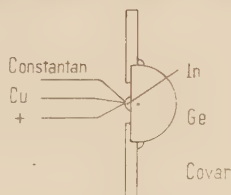


Fig. 4.

Montage du spécimen.

Cryostat. — La plupart des mesures ont lieu à basse température. On utilise un cryostat métallique (fig. 5) possédant un récipient central et un récipient annulaire. Ce cryostat permet de faire des mesu-

res à la température de l'azote liquide ou de l'hydrogène liquide. Dans ce cas, le récipient annulaire est refroidi à l'azote liquide. Le spécimen est fixé sur une tige de cuivre soudée à la base du récipient central. Cette tige de cuivre porte un enroulement chauffant, ce qui permet de faire des mesures jusqu'à 20° ou 30° au-dessus de la température du réfrigérant utilisé. L'enveloppe extérieure porte une ou deux fenêtres

en quartz ou en chlorure de potassium. L'une est utilisée pour observer la lumière émise, l'autre dans le cas où les porteurs en excès sont créés par de la lumière. Un vide de 10^{-2} mm de mercure était suffisant pour éviter la condensation de vapeur d'eau sur

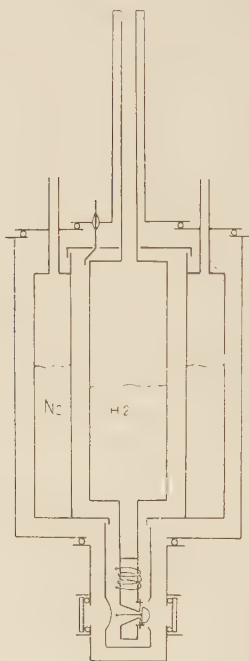


Fig. 5.
Schéma du cryostat métallique
pour l'hydrogène liquide.



Fig. 6.
Dispositif expérimental
avec vase Dewar.

les fenêtres. La température d'équilibre atteinte par le spécimen était toujours supérieure de 5° à 10° à celle du réfrigérant utilisé. Le passage du courant échauffait également le spécimen. Pour obtenir une température plus basse et plus constante, on a utilisé un autre dispositif : le spécimen porté par une tige en plexiglas était plongé dans le réfrigérant (azote ou hydrogène liquide) contenu dans un dewar en verre mince partiellement argenté (fig. 6). Le dewar porte une colerette rodée sur laquelle on peut adapter un couvercle muni d'un joint torique, ce qui permet de descendre à la température du point triple de l'azote ou de l'hydrogène. Le trajet de la lumière n'était pas trop perturbé par les bul-

les, à condition de placer le spécimen contre la paroi du dewar. Cette méthode ne permet l'observation de la lumière que pour des longueurs d'onde inférieures à $2,7 \mu$, et il faut faire une correction pour tenir compte de l'absorption du verre. Il faut aussi tenir compte des raies d'absorption de l'hydrogène liquide. Elles se situent vers $0,585 \text{ eV}$, $0,55 \text{ eV}$ et $0,52 \text{ eV}$ (1).

Spectromètre. — Les premières mesures ont été faites avec un monochromateur double Kipp à prismes de NaCl , monté en spectromètre. La résolution dans la région voisine de 2μ ne dépassait pas 100. Le spécimen était alimenté en signaux carrés à la fréquence de 125 hertz. Le récepteur était une cellule au sulfure de plomb dont le signal était amplifié par un amplificateur sélectif, de bande passante quelques hertz, suivi d'une détection synchrone.

Nous avons utilisé ensuite un spectromètre Perkin-Elmer à double passage, avec prisme en NaCl et récepteur au sulfure de plomb. Dans la région voisine de 2μ , la résolution atteignait 500. Le spécimen était alimenté dans ce cas en signaux carrés à la fréquence de 13 hertz. Dans les deux cas, le courant d'alimentation des spécimens (jusqu'à 10 A sous quelques volts) était fourni par un amplificateur à transistors alimenté par batterie. Dans le cas des forts courants, on réduisait la largeur des signaux carrés de la valeur $1/2$ à la valeur $1/10$ de la période pour éviter ou limiter l'échauffement de l'échantillon.

A résolution égale, ce second appareillage permettait de gagner un facteur 100 sur le rapport signal sur bruit.

En général, la lumière parasite n'était pas gênante, le spectromètre n'étant sensible qu'à la lumière modulée. Cependant, on a éliminé le rayonnement infra-rouge provenant de l'enroulement chauffant du porte-échantillon. Ce rayonnement, pour $\lambda > 2 \mu$ était en partie modulé en traversant le spécimen, car si l'on injecte des trous dans le germanium, il apparaît pour $\lambda > 2 \mu$ une certaine absorption due aux transitions interbande des trous (5). Il en résultait un signal parasite de signe opposé (après démodulation synchrone) au signal cherché.

Résultats expérimentaux.

Mise en évidence d'une émission infra-rouge due à la recombinaison par centres recombinants. — La figure 7 donne un exemple typique de la répartition spectrale de la lumière émise par un spécimen de germanium monocristallin de type n (résistivité quelques $\Omega \times \text{cm}$, durée de vie de $70 \mu \text{ sec}$ à température ordinaire) avec une jonction à l'indium.

On a utilisé le cryostat, la température du spécimen était voisine de 95° K . La résolution utilisée, voisine de 100 est suffisante, étant donnée la largeur des raies observées. On a fait une correction pour tenir

compte de la variation du rapport signal sur nombre de photons par intervalle d'énergie à l'entrée du spectromètre, en fonction de l'énergie. Pour cela, on a mesuré, en fonction de l'énergie, le signal obtenu lorsque le rayonnement incident provient d'un corps noir à température connue.

La répartition spectrale de la figure 7 présente deux raies :

— L'une dont le maximum se situe à 0,70 eV est due à la recombinaison bande à bande. La position et la forme de cette raie sont en bon accord avec la forme calculée à partir du coefficient d'absorption (courbe tenant compte de la réabsorption par 6 mm de germanium de

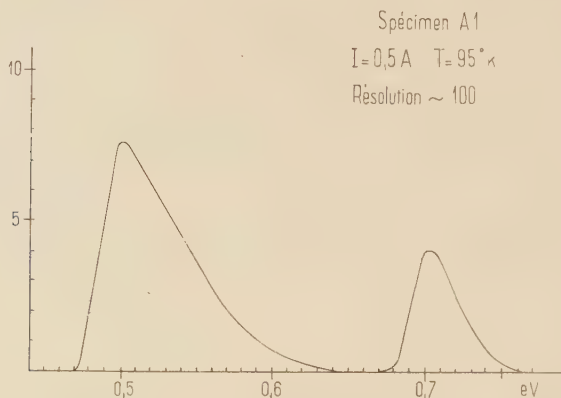


Fig. 7. — Répartition spectrale de la lumière de recombinaison à 95° K.

la figure 3). Cette émission avait déjà été observée par J. R. Haynes et H. B. Briggs (8) et par R. Newman (14).

— L'autre est une raie très large (0,07 eV à mi-hauteur) dont le maximum se situe vers 0,50 eV. Nous avons publié une courte note (4) concernant cette raie quelques mois avant la parution d'un article de R. Newman (15) qui a travaillé sur le même sujet.

Plusieurs raisons permettent d'affirmer que cette raie est due à la recombinaison par centres recombinants.

Niveau d'énergie de l'électron lié au centre recombinant. — L'énergie de 0,50 eV mise en jeu dans cette transition est inférieure à la largeur de la bande interdite, voisine de 0,73 eV à 95° K. Si on admet le modèle simple de centre recombinant envisagé par Shockley, Read et Hall, on en déduit que le niveau d'énergie de l'électron lié au centre se trouve, soit à 0,50 eV au-dessus du haut de la bande de valence, soit à 0,50 eV au-dessous du bas de la bande de conduction. La mesure de la durée

de vie des porteurs minoritaires en fonction de la température permet également de déterminer la position du niveau d'énergie du centre recombinant. Divers auteurs, dont R. N. Hall (7), ont trouvé des valeurs voisines de 0,50 eV, en bon accord avec notre résultat. Cependant, la méthode optique que nous avons employée fournit certainement une valeur plus précise que celle que l'on peut déduire de l'étude de la durée de vie en fonction de la température. De plus, cette valeur peut dépendre de la température (comme la largeur de la bande interdite).

Variation de l'intensité des deux raies en fonction du courant dans la jonction. — Pour un spécimen donné, l'étude de la variation des intensités J_1 et J_2 des deux raies en fonction de l'intensité I du courant dans la jonction donne des résultats en bon accord avec les formules (2).

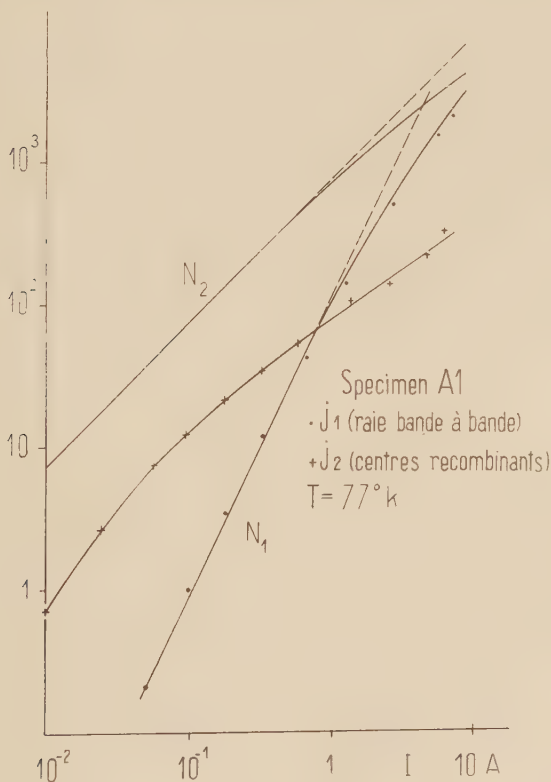


Fig. 8. — Intensité des deux raies de recombinaison en fonction de l'intensité du courant dans la jonction. Comparaison avec les courbes théoriques.

Les mesures faites en cryostat vers 95° K donnent des résultats assez mauvais, car la température n'est pas stable quand l'intensité I augmente. Par contre, les mesures effectuées à l'aide d'un vase dewar, le spécimen étant plongé directement dans l'azote liquide (fig. 6), donnent de bons résultats, car le contact thermique entre le réfrigérant et le spécimen est excellent. Dès 77° K, la forme de la raie due aux centres recombinants suggère que le modèle de Shockley-Read-Hall est trop simple, ou que le spécimen contient plusieurs types de centres. La structure de cette raie sera étudiée en détail au chapitre II. Pour l'instant, on considère globalement la recombinaison par centres recombinants. J_2 et J_1 désignent le nombre de photons émis par ce processus, et par le processus bande à bande. Sur la figure 8, on a tracé à partir des formules (2) $\log N_1$ et $\log N_2$ en fonction de $\log I_0$. On a tracé également $\log J_1$ et $\log J_2$ en fonction de $\log I$, de façon à faire coïncider les courbes $\log N_1$ fonction de $\log I_0$ et $\log J_1$ fonction de $\log I$ (les rapports N_1/N_2 et J_1/J_2 sont connus en valeur absolue). On constate que la recombinaison bande à bande suit bien la loi théorique. La recombinaison par centres recombinants pour $i > 50$ mA peut coïncider avec la courbe théorique en admettant un rendement radiatif η voisin de 0,1. Cette détermination du rendement est peu précise, car la courbure de $\log N_1$ fonction de $\log I_0$ est faible.

L'identification entre les courbes théorique et expérimentale permet de déterminer la quantité $D^{1/2}B^{3/2}A^{-1}$; D et A étant connus, on en déduit une valeur de B voisine de $5 \cdot 10^4$, ce qui correspond à une durée de vie des porteurs minoritaires à haut niveau d'injection de $20 \mu\text{sec}$. Le spécimen considéré avait une durée de vie à bas niveau d'injection de $70 \mu\text{sec}$ vers 300° K. Une valeur de $20 \mu\text{sec}$ à 77° K est assez raisonnable.

Nous reviendrons plus loin sur la diminution de J_2 pour $I < 50$ mA.

Rendement radiatif. — Nous avons également évalué η par une mesure directe en valeur absolue. On utilise dans ce cas une source en germanium de même nature, avec une face de sortie plane, car les pertes dues à la réfraction sont plus faciles à calculer : dans ce cas, il y a un rapport 16 entre les angles solides des faisceaux lumineux dans l'air et dans le germanium. Cette source, refroidie à 95° K en cryostat et alimentée en signaux carrés de rapport 1/2 est placée à une distance assez grande (1,5 m) d'une cellule au sulfure de plomb. L'intensité choisie, 50 mA, est telle que la recombinaison bande à bande joue un rôle négligeable et que la recombinaison par centres recombinants suive la loi théorique. On remplace ensuite la source par un trou petit de surface connue ($3 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$) éclairé par un corps noir à température connue. On module alors la lumière par une roue dentée. La comparaison des signaux obtenus dans les deux cas permet de calculer η . Il faut tenir compte de la différence de sensibilité de la cellule au sulfure de

plomb pour les deux types de sources. On a admis une émission isotrope (dans le germanium) dans le cas de la source au germanium, car le milieu émetteur est transparent. Pour le corps noir, on a admis la loi de Lambert. A 95° K, on a trouvé $\tau_1 = 0,03$. L'erreur peut atteindre un facteur 2. De plus τ_1 est multiplié par un facteur 1,5 quand la température passe de 95° K à 77° K. Ce résultat n'est pas incompatible avec la valeur 0,1 trouvée à 77° K par l'autre méthode.

Nature des centres recombinants. — La comparaison de divers spécimens s'effectue à une même température (95° K) avec une même valeur de la densité de courant I_0 dans la jonction, I_0 étant choisi assez petit pour que les formules (3) s'appliquent. On a alors :

$$J_2 = \tau_1 I_0 \quad J_1 = \frac{1}{2} D^{-1/2} A B^{-3/2} I_0^2$$

A a la même valeur pour tous les spécimens. De plus, en utilisant l'analyse de la limite d'absorption du germanium par MacFarlane, McLean, Quarrington et Roberts (12), on trouve que A varie peu avec la température ($A \sim 3 \cdot 10^{-14}$). D varie peu d'un spécimen à l'autre ($D = \mu kT/e$). Tous les spécimens ayant une résistivité de quelques $\Omega \times \text{cm}$ à 77° K, la mobilité μ est limitée à la fois par les interactions avec les phonons et les impuretés ionisées. On prendra D voisin de $40 \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 300° K et de $150 \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 77° K.

Donc, pour I_0 donné, J_1 est proportionnel à $B^{-3/2}$. J_1 donne des indications sur la vitesse totale de recombinaison par centres recombinants. J_2 donne le pourcentage τ_1 de recombinaisons radiatives par centres recombinants.

Nous avons étudié plusieurs spécimens :

Spécimen A1. — Germanium monocristallin de type *n*, de résistivité voisine de $2 \Omega \times \text{cm}$, durée de vie des porteurs minoritaires de $70 \mu\text{sec}$ à la température ordinaire. Nous avons déterminé la densité N_d de dislocations en comptant à l'aide d'un microscope métallographique le nombre de petits trous qui apparaissent par unité de surface sur une face (1, 1, 1) après attaque par une solution appropriée (CP4 = 50 p. 100 NO_3H , 30 p. 100 FH, 20 p. 100 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 1 p. 100 Br). Chaque petit trou (en anglais : etch pit) correspond au point où une dislocation coupe la surface (21). Nous avons trouvé $N_d = 5 \cdot 10^4$ par centimètre carré. Plusieurs auteurs (13) (22) donnent la relation entre la durée de vie τ des porteurs minoritaires et la densité de dislocations, lorsque la recombinaison s'effectue uniquement par les dislocations : $\tau = \alpha/N_d$. Dans le cas du germanium de type *n* de résistivité égale à quelques $\Omega \times \text{cm}$, à 300° K, α vaut 2,5 à 4 suivant les auteurs. Ceci conduit à τ valant 50 ou $80 \mu\text{sec}$ pour le spécimen A1. En comparant à la valeur $70 \mu\text{sec}$, obtenue en mesurant la constante de temps du déclin de la

photoconductivité, on en déduit que dans le spécimen A1, les dislocations jouent un rôle prépondérant dans la recombinaison. Les résultats expérimentaux précédents étaient relatifs à ce spécimen A1.

Spécimen B1. — Germanium monocristallin de type n , résistivité de $2\Omega \times \text{cm}$, durée de vie de 100 μsec , densité de dislocations de $1,5 \times 10^3$ par centimètre carré. Si les dislocations étaient les seuls centres recombinants, on trouverait une valeur de la durée de vie d'environ 2 000 μsec . Donc, les dislocations jouent un très petit rôle dans la recombinaison. Par rapport à A1, le spécimen B1 donne une valeur J_1 (recombinaison bande à bande) un peu plus grande, ce qui correspond à un B plus petit, donc à une valeur de la durée de vie un peu plus grande. Par contre, J_2 est beaucoup plus petit. La raie due aux centres recombinants est à peine visible.

Spécimen B2. — Nous avons fait diffuser du cuivre dans un spécimen analogue à B1, par chauffage vers 700° en présence de traces de sel de cuivre. Le germanium obtenu était de type p , avec une durée de vie inférieure à 5 μsec . Nous avons utilisé dans ce cas une jonction np au plomb antimonié. Par rapport à B1, on observe une forte diminution de J_1 et J_2 , ce qui correspond à l'introduction d'une forte densité de centres recombinants non radiatifs. Plusieurs auteurs ont effectivement montré que le cuivre joue le rôle de centre recombinant (19).

Spécimen B3. — Un spécimen analogue à B1 a été soumis à un bombardement par électrons de 1 MeV. Nous tenons à remercier M. P. Baruch, grâce à qui nous avons pu utiliser l'accélérateur linéaire Van de Graaf. Ce traitement crée des défauts de réseau (lacunes et interstitielles) qui jouent le rôle de centres recombinants (11). La durée de vie des porteurs minoritaires de B3 était de 20 μsec . Par rapport à B1 on trouve une diminution importante de J_1 et J_2 . Donc, les défauts créés par bombardement jouent le rôle de centres recombinants non radiatifs.

Les résultats de R. Newman (15) sont en accord avec les nôtres sur plusieurs points : il a montré que l'introduction de dislocations par déformation d'une jonction np obtenue par tirage fait apparaître à 80°K la raie de recombinaison à 0,50 eV. Les courbes expérimentales donnant la variation des intensités des raies bande à bande et due aux centres en fonction de l'intensité du courant dans la jonction sont en bon accord avec nos résultats. Par contre, Newmann donne une valeur du rendement radiatif inférieure à 10^{-5} . Il ne donne aucune indication sur la mesure de ce rendement. Il trouve que le cuivre donne une raie de recombinaison dont le maximum se situe vers 0,59 eV.

Il indique aussi que lorsqu'on fait une jonction par la technique de l'alliage, la recristallisation de la région p produit des tensions dans la

région n , ces tensions pouvant introduire des dislocations dans la région n . Dans notre spécimen A1, qui contient beaucoup de dislocations, l'effet de la jonction par alliage à l'indium est certainement faible. En effet, nous avons utilisé un spécimen A2, de germanium identique à A1, l'injection des paires électron-trou étant produite par de la lumière (fig. 9). L'image d'une source lumineuse intense de petite dimension (lampe pointolite) était formée au point de Weierstrass de la source A2 refroidie vers 95° K en cryostat. La lumière était filtrée par une cuve à eau de 6 cm, de façon à éliminer toute radiation de longueur d'onde supérieure à $1,6 \mu$ et modulée par une roue dentée. L'enregistrement obtenu dans ce cas était tout à fait comparable à celui obtenu avec la source A1 pour une intensité de 25 mA dans la jonc-

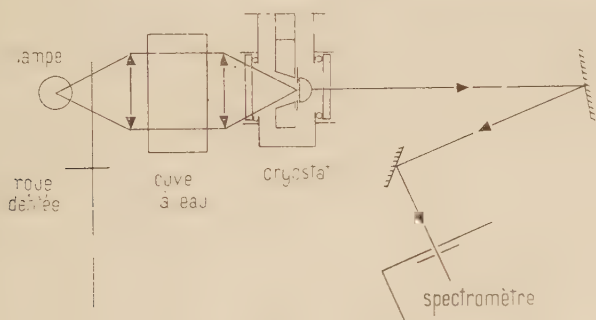


Fig. 9. — Dispositif expérimental pour l'étude de la recombinaison des porteurs injectés optiquement.

tion. En conclusion, on peut admettre que l'émission de la source A1 est caractéristique de la région de type n (la théorie élémentaire des jonctions np montre qu'il n'y a pratiquement pas d'injection dans la région p fortement dopée) et que la raie à $0,50 \text{ eV}$ est due à la recombinaison des paires électron-trou par l'intermédiaire des dislocations en coin.

Expérience proposée. — On peut former une image réelle et agrandie de la région émissive. Mais l'observation de cette image en infra-rouge de longueur d'onde voisine de $2,5 \mu$ nécessite l'emploi d'un analyseur d'image (du type disque de Nipkov), ou d'un convertisseur d'image électronique (du type « Conductron » à couche sensible PbS). On devrait séparer facilement les émissions relatives à deux dislocations voisines, leur distance moyenne étant de 40μ dans le spécimen A1. La recombinaison bande à bande, qui apparaîtrait comme un fond continu, peut être éliminée en filtrant la lumière émise par une lame de germanium à la température ordinaire.

CHAPITRE II

Structure de la raie due aux centres recombinants. — Vers 90°K , lorsque le courant dans le spécimen a une intensité inférieure à 100 mA , on observe que la forme de la raie due aux centres recombinants dépend

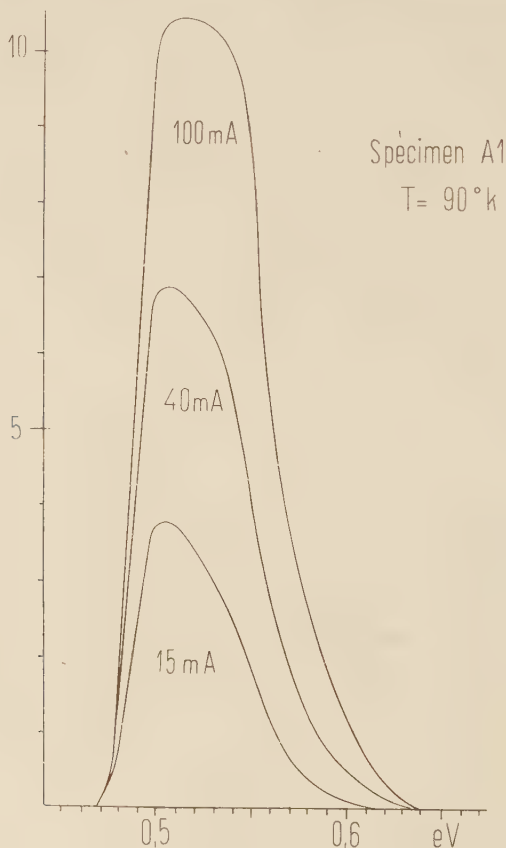


Fig. 10. — Spectre de l'émission due à la recombinaison par les dislocations, pour diverses valeurs de l'intensité du courant dans la jonction.

de l'intensité du courant. La figure 10 montre la forme de cette raie pour différentes valeurs de l'intensité du courant. Ceci suggère que l'on a en réalité deux raies dont la largeur est supérieure à la distance entre leurs maximums, et dont les intensités varient de façon différente en fonction de l'intensité du courant dans le spécimen.

Cas où deux types de centres recombinants sont présents. — On suppose que le germanium considéré contient deux types de centres recombinants (repérés par les indices a et b) du modèle de Shockley-Read. Si l'on suppose ces deux types de centres indépendants (il ne s'agit pas de deux états possibles d'un même défaut de réseau ou d'une même impureté), et si l'on néglige les phénomènes de piégeage, on peut appliquer à chacun d'eux la formule de Shockley-Read. Vers 90°K dans un spécimen de type n , on a $p_0, p_1, n_1 \ll n_0$ et la formule de Shockley-Read donnant la vitesse de recombinaison $U(\delta)$ en fonction de la densité δ de

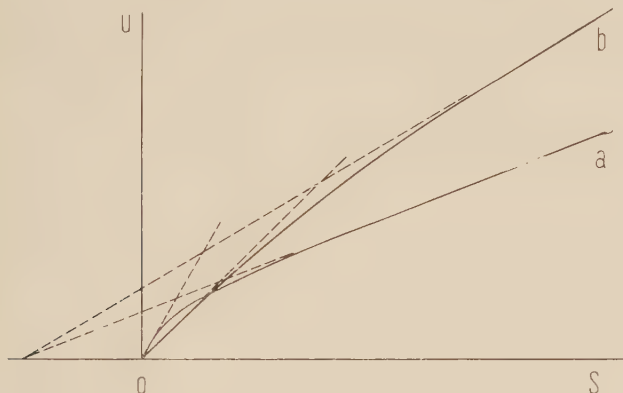


Fig. 11. — Vitesse de recombinaison en fonction de la densité de porteurs injectés, pour deux types de centres recombinants.

trous injectés devient, pour δ petit : $N_1 C_p \delta$, et pour δ grand :

$$N_T \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} \left(\delta + \frac{C_p}{C_n + C_p} n_0 \right).$$

La figure 11 donne la vitesse de recombinaison en fonction de δ pour deux types de centres recombinants. Le rapport des vitesses relatives à chaque centre dépend de δ et passe de la valeur $\frac{(N_1 C_p)_a}{(N_1 C_p)_b}$ pour δ petit à la valeur $\left(N_T \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} \right)_a / \left(N_T \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} \right)_b$ pour δ grand. Les deux raies observées ont une intensité proportionnelle à $\int_0^\infty U_a(\delta) dx$ et $\int_0^\infty U_b(\delta) dx$. Pour δ_0 petit, le rapport de ces quantités sera aussi $(N_1 C_p)_a / (N_1 C_p)_b$. Si δ_0 est grand, les termes importants dans les intégrales proviennent des valeurs de x où δ est grand et le rapport des intégrales tend vers :

$$\left(N_T \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} \right)_a / \left(N_T \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} \right)_b.$$

Procédé expérimental de séparation des deux raies. — Si $f_a(E)$ et $f_b(E)$ désignent les répartitions spectrales des deux raies, en nombre de photons par intervalle d'énergie, la répartition spectrale observée pour un certain courant dans le spécimen sera de la forme :

$$F(E) = af_a(E) + bf_b(E)$$

si $\int_0^\infty f_a(E)dE = 1$ et $\int_0^\infty f_b(E)dE = 1$, a et b sont proportionnels à $\int_0^\infty U_a(\delta)dx$ et $\int_0^\infty U_b(\delta)dx$; donc a et b sont des fonctions croissantes de l'intensité du courant I dans le spécimen et, en général, a et b ne sont pas proportionnels.

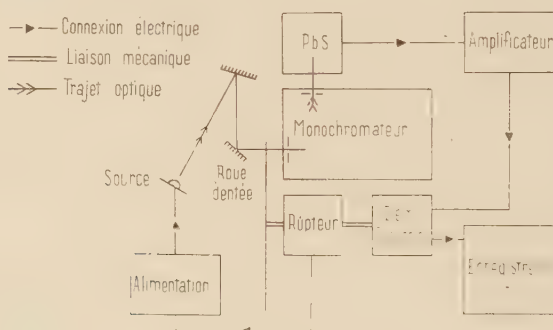


Fig. 12. — Schéma du dispositif permettant l'enregistrement d'une combinaison linéaire des répartitions spectrales correspondant à deux valeurs différentes de l'intensité du courant dans la jonction.

Si l'on connaît la répartition $F(E)$ pour deux valeurs I_1 et I_2 de l'intensité du courant, formons la combinaison linéaire :

$$F_1(E) - yF_2(E) = (a_1 - ya_2)f_a(E) + (b_1 - yb_2)f_b(E)$$

on suppose $I_1 < I_2$, d'où $a_1 < a_2$ et $b_1 < b_2$.

Si $y = y_a = \frac{a_1}{a_2}$ ($y_a < 1$), la combinaison linéaire ci-dessus vaut $\frac{a_2b_1 - a_1b_2}{a_2}f_b(E)$. De même, si $y = y_b = \frac{b_1}{b_2}$ ($y_b < 1$), la combinaison linéaire vaut $\frac{a_2b_1 - a_1b_2}{b_2}f_a(E)$. Si y est compris entre y_a et y_b , les signes des coefficients de $f_a(E)$ et $f_b(E)$ sont opposés. La combinaison linéaire a alors la forme d'une courbe en S, c'est-à-dire que la combinaison linéaire s'annule et change de signe pour une valeur de E . y_a et y_b apparaissent comme les limites de l'intervalle des valeurs de y donnant une courbe en S.

Pratiquement, on pourrait former les combinaisons $F_1(E) - yF_2(E)$

à partir de deux enregistrements F_1 et F_2 pour différentes valeurs de y comprises entre 0 et 1. Les deux courbes obtenues pour les deux valeurs de y à la limite de l'intervalle où l'on obtient une courbe en S donneraient $f_a(E)$ et $f_b(E)$. Cette méthode serait fastidieuse. De plus, un décalage entre les deux enregistrements pourrait introduire une erreur assez grande.

Il est possible d'enregistrer directement la combinaison linéaire $F_1(E) - yF_2(E)$ avec $0 < y < 1$. Pour cela, on alimente le spécimen par un courant modulé en signaux carrés à 13 hertz entre les valeurs I_1 et I_2 . Pendant la demi-période où le courant vaut I_2 ($I_2 > I_1$), on obture une fraction $(1 - y)$ de la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'une roue dentée montée sur l'arbre portant les cames des deux rupteurs de démodulation synchrone et du rupteur utilisé pour l'alimentation de la source (fig. 12). Tout se passe comme si le spectromètre reçoit le signal $F_1(E)$ et la fraction y du signal $F_2(E)$ avec la phase opposée. Après démodulation synchrone, on obtient donc $F_1(E) - yF_2(E)$.

On vérifie que la phase de la roue dentée est correctement réglée si, lorsque $I_2 = 0$ (donc $F_2(E) = 0$), le signal obtenu ne dépend pas de y . De même, si $I_1 = 0$, le signal s'annule pour toute valeur de E lorsque $y = 0$. On vérifie également que si l'on examine une raie simple à l'aide de ce dispositif (par exemple la recombinaison bande à bande), il existe une valeur de y pour laquelle le signal s'annule pour toute valeur de E , car dans ce cas $F_1(E)$ et $F_2(E)$ sont proportionnels.

Cette expérience nécessite l'emploi d'une roue dentée extérieure; il faut donc éliminer avec soin la lumière parasite. Cependant I_1 et I_2 étant nuls, il subsiste un signal parasite dû au fait suivant: selon qu'une dent de la roue dentée se trouve ou non devant la fente d'entrée du spectromètre, celui-ci reçoit la radiation d'un corps à température ambiante, ou celle d'un corps à basse température. Il se trouve que, pour la largeur de fente utilisée, le spectromètre est suffisamment sensible pour détecter la queue vers les hautes énergies du rayonnement du corps noir à température ambiante. Ce signal est en phase avec $F_2(E)$, il est à peu près proportionnel à $(1 - y)$; il disparaît lorsque le cryostat est à température ambiante. Ce signal parasite ne peut pas être éliminé. Ce qui oblige, pour chaque valeur de y , à faire un « enregistrement de zéro », c'est-à-dire un enregistrement pour $I_1 = I_2 = 0$.

La détermination de $f_a(E)$, $f_b(E)$ et des coefficients a et b s'effectue de la façon suivante: I_1 et I_2 ayant une valeur donnée, on se place à une valeur de E où $f_a(E)$ est pratiquement nulle, alors que $f_b(E)$ a une valeur appréciable (si E_a et E_b désignent les valeurs de E où $f_a(E)$ et $f_b(E)$ sont maximum, et si $E_a < E_b$, on se place à une valeur de E supérieure à E_b). On règle alors y de façon à annuler le signal. On enregistre alors $-\frac{a_2b_1 - b_2a_1}{b_2}f_a(E)$ et y vaut alors $y_b = \frac{b_1}{b_2}$. y gardant la même

valeur, on fait un enregistrement de zéro. Puis avec $I_1 = 0$, on enregistre $y_b f_2(E)$, puis $f_2(E)$ en faisant $y = 1$. On obtient ainsi la valeur $y_b = \frac{b_1}{b_2}$. On réalise la même série d'enregistrements pour $f_b(E)$. On obtient ainsi $\frac{a_2 b_1 - b_2 a_1}{a_2} f_b(E)$ et $y_a = \frac{a_1}{a_2}$. La comparaison des amplitudes des raies a et b donne a_2/b_2 . Les quatre coefficients a_1, a_2, b_1, b_2 sont donc connus en valeur relative.

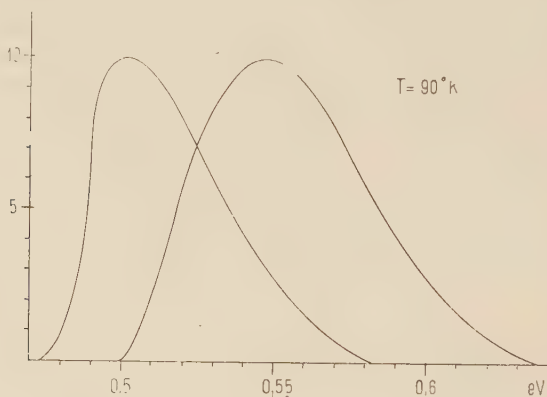


Fig. 13. — Forme des raies à 0,50 eV et 0,55 eV.

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié la structure de l'émission due aux centres recombinants sur le spécimen A1.

A 90° K, nous avons effectué la séparation des deux raies pour une série de valeurs de l'intensité du courant comprises entre 8 et 100 mA. Nous avons toujours obtenu des formes de raies $f_a(E)$ et $f_b(E)$ identiques. La figure 13 donne la forme de ces deux raies. Leur maximum se situe vers 0,50 eV et 0,545 eV. Leur largeur à mi-hauteur est voisine

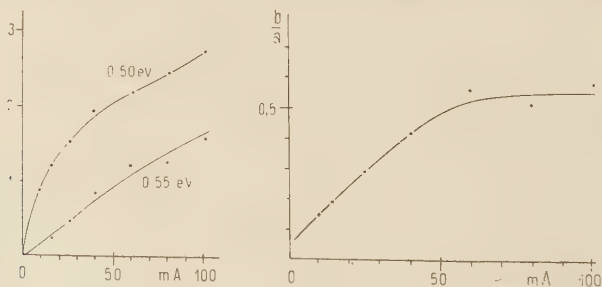


Fig. 14. — Variation de l'intensité des raies à 0,50 et 0,55 eV en fonction de l'intensité du courant dans la jonction.

de 0,06 eV. A 130° K, on observe un déplacement des deux raies de 0.005 eV vers les faibles énergies (Dans le même intervalle de température, la largeur de la bande interdite diminue de 0,010 eV).

La figure 14 donne a , b et $\frac{b}{a}$ en fonction de I . On peut, dans une certaine mesure, rendre compte des résultats obtenus en utilisant un modèle à deux types de centres. Cependant, l'étude de l'émission due

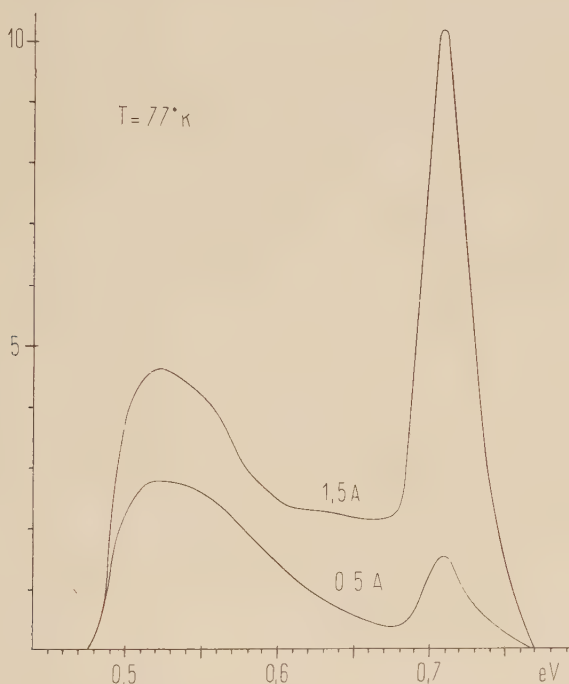


Fig. 15. — Répartition spectrale de la lumière de recombinaison à 77° K.

aux centres recombinants à température plus basse fait apparaître une structure plus complexe. Nous allons d'abord exposer les résultats obtenus jusqu'à 14° K, et nous essayerons au chapitre III de les interpréter.

En plus des raies à 0,50 eV et 0,545 eV on voit apparaître à 77° K, puis à 63° K, des raies dont les maxima se situent vers 0,61 eV et 0,68 eV. Les figures 15 et 16 donnent la répartition spectrale de la lumière émise pour différentes valeurs de l'intensité du courant dans la jonction à 77° K et 63° K. L'examen de ces figures montre que ces raies sont larges et que la décomposition de l'émission observée n'est pas évidente. On peut préciser la forme et la position des raies compo-

santes à l'aide de la méthode utilisée précédemment pour séparer les raies à 0,50 eV et 0,545 eV.

A 63° K, si l'on forme une combinaison linéaire des émissions obtenues pour deux valeurs différentes de l'intensité du courant, de façon à annuler l'émission due à la recombinaison bande à bande, l'enregistrement obtenu montre que la raie à 0,68 eV disparaît aussi. Il reste une combinaison des raies à 0,50 eV, 0,545 eV et 0,61 eV (fig. 17 a). Cet

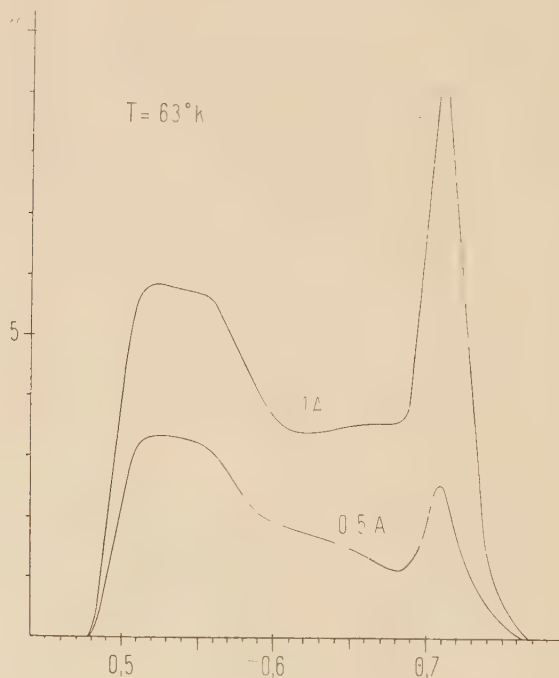


Fig. 16. — Répartition spectrale de la lumière de recombinaison à 63° K.

enregistrement permet de préciser la forme de la raie à 0,61 eV, puisque la forme et la position des raies à 0,50 eV et 0,545 eV sont déjà connues. Il montre que la raie à 0,68 eV varie en fonction de I comme la raie bande à bande; il s'agit donc à cette température d'un processus proportionnel à δ^2 . De plus, le signe de la raie à 0,61 eV montre qu'elle est due à un processus qui croît moins vite que δ^2 .

A 63° K, les raies à 0,50 eV et 0,545 eV varient à peu près de la même manière en fonction de I , contrairement à ce qu'on a observé à 90° K. On peut former une combinaison linéaire des émissions obtenues pour deux valeurs différentes de l'intensité du courant de façon

à annuler à la fois les raies à 0,50 eV et 0,545 eV. Il reste alors une combinaison des raies à 0,61 eV, 0,68 eV et 0,71 eV (recombinaison bande à bande) (fig. 17 b). Le signe de la raie à 0,61 eV montre qu'elle est due à un processus qui croît plus vite que δ . Cet enregistrement permet de préciser la forme de la raie à 0,68 eV. On constate que, lorsque l'intensité du courant augmente, la raie à 0,68 eV se déplace vers les grandes énergies. Ce déplacement s'accroît encore à température plus basse, comme nous le verrons plus loin.

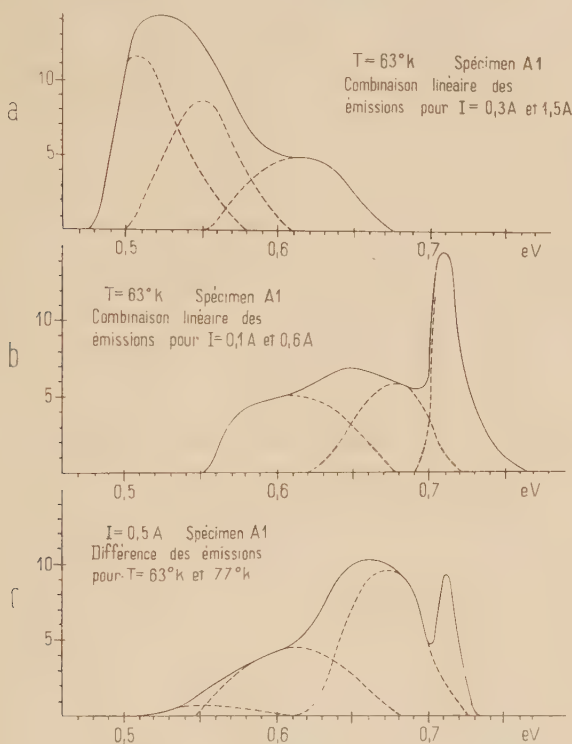


Fig. 17. — Combinaisons linéaires de répartitions spectrales conduisant à l'identification des raies à 0,61 eV et 0,68 eV.

De même, la comparaison des enregistrements obtenus pour une même valeur de l'intensité I à 77° K et à 63° K montre que la raie à 0,50 eV a la même intensité. La différence entre les deux enregistrements donne une combinaison des raies à 0,61 eV et 0,68 eV, avec une petite contribution de la raie à 0,545 eV (fig. 17 c). Les raies bande à bande ne se superposent pas, car leur largeur diminue lorsque la température s'abaisse.

Résultats obtenus à 20° K et à 14° K. — La figure 18 donne la répartition de la lumière émise à 14° K. Dans le cas où le spécimen est refroidi par immersion dans H₂ liquide, on doit faire une correction importante due aux bandes d'absorption de H₂ liquide (1), dans la région comprise

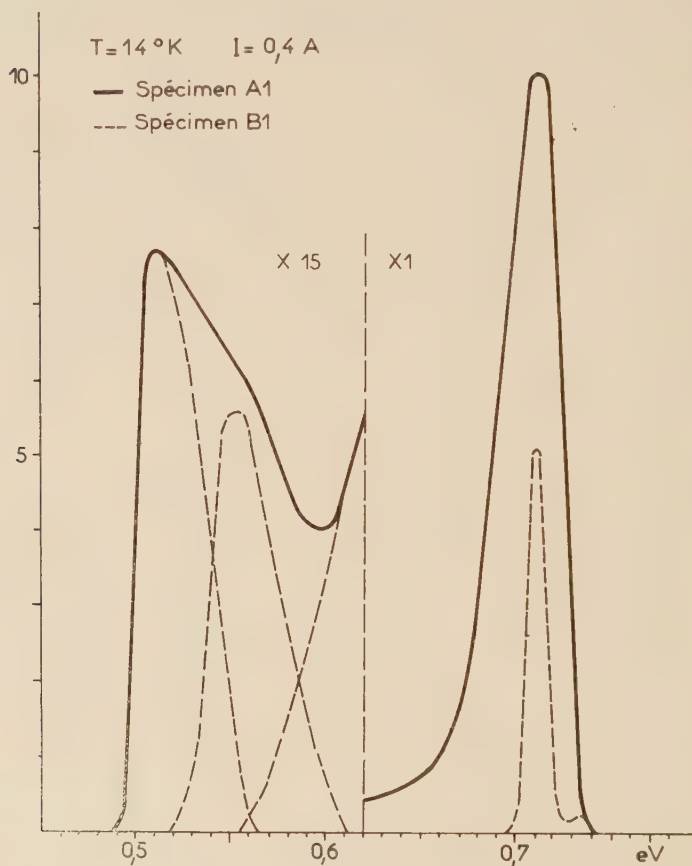


Fig. 18. — Répartition spectrale de la lumière de recombinaison à 14° K.

entre 0,50 et 0,60 eV. On obtient alors un bon accord avec les mesures faites en cryostat.

a) Dans la région de 0,50 à 0,60 eV on note peu de différence par rapport au spectre obtenu à 63° K. On observe seulement un déplacement des raies : les deux raies qui se situent vers 0,50 eV et 0,545 eV à 90° K se trouvent vers 0,51 eV et 0,555 eV à 14° K.

b) Pour une valeur donnée de l'intensité du courant, l'intensité de la raie à 0,68 eV augmente beaucoup. De plus, le maximum de la raie se déplace jusque vers 0,71 eV, si bien que la raie de recombinaison bande à bande, d'une intensité beaucoup plus faible, est complètement mas-

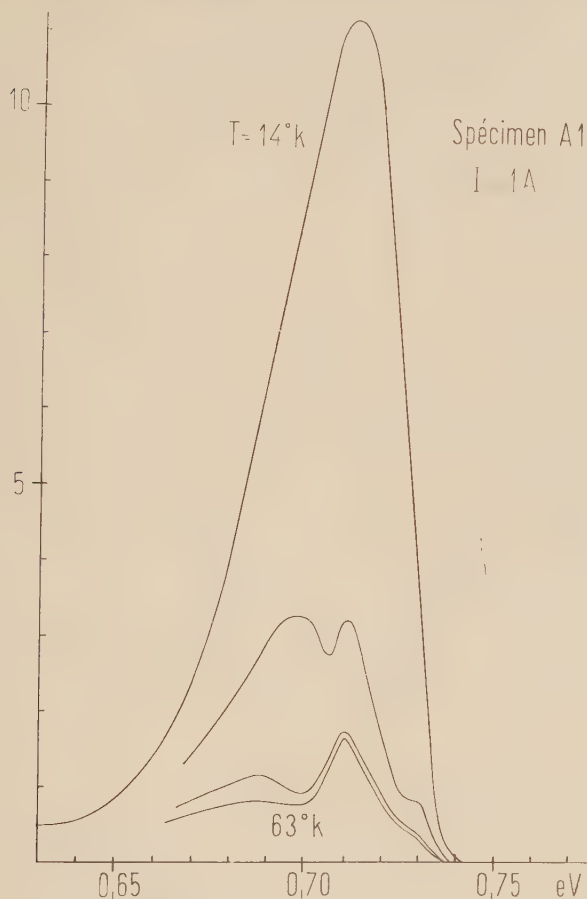


Fig. 19. — Répartition spectrale de la lumière de recombinaison entre 63° K et 14° K.

quée. Il n'est pas douteux que la raie à 0,71 eV que l'on observe à 20° K et à 14° K n'est pas due à la recombinaison bande à bande : la largeur de cette raie, 0,04 eV à mi-hauteur, est très supérieure à la largeur de la raie de recombinaison bande à bande que nous avons obtenue avec le

spécimen B₁ qui contient peu de dislocations. La figure 18 donne également la raie bande à bande obtenue avec le spécimen B₁ à 14° K. La forme de cette raie est en bon accord avec la forme que l'on peut calculer à partir des résultats de MacFarlane, McLean, Quarrington et Roberts (12) sur la limite d'absorption fondamentale dans le germanium. La figure 19 donne plusieurs répartitions spectrales obtenues

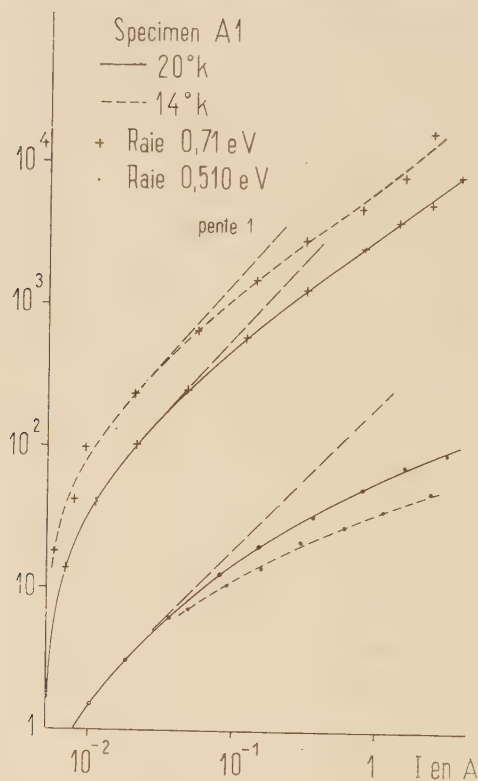


Fig. 20. — Variation de l'intensité des raies à 0,71 eV et 0,51 eV en fonction de l'intensité du courant dans la jonction à 14° K et 20° K.

avec le spécimen A₁ pour une même valeur de l'intensité I entre 14° K et 63° K. Lorsque la température décroît, on voit nettement que l'intensité de la raie à 0,68 eV (à 63° K) croît beaucoup, pendant que son maximum se déplace jusque vers 0,71 eV, si bien que la raie de recombinaison bande à bande est complètement masquée dès 20° K. La figure 20 donne la variation en fonction de I de l'intensité de la raie à

0,71 eV et de la raie à 0,510 eV à 14° K et à 20° K (la raie à 0,555 eV varie à peu près comme la raie à 0,510 eV).

Pour I supérieur à 20 mA, l'intensité de la raie à 0,71 eV est approximativement proportionnelle à I , alors que l'intensité de la raie à 0,51 eV croît moins vite que I . Il se produit une saturation pour les forts courants, saturation qui est plus marquée à 14° K qu'à 20° K. Notons qu'à 20° K, l'intensité de la raie à 0,71 eV est telle que le rendement radiatif, en photons par paires électron-trou, atteint une valeur voisine de 0,5.

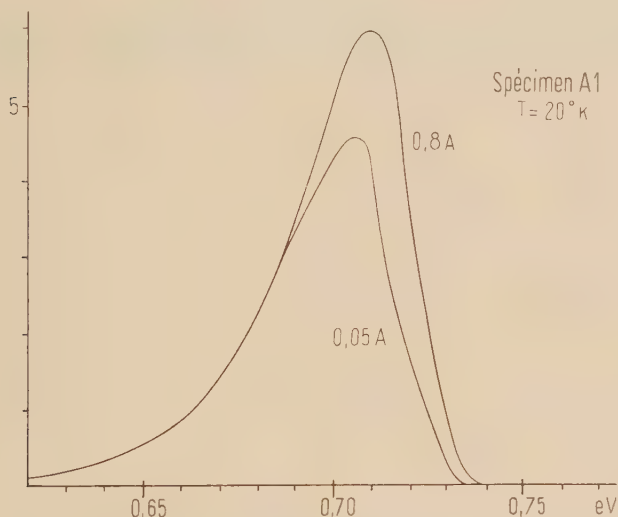


Fig. 21. — Variation de la forme de la raie à 0,71 eV en fonction de l'intensité du courant dans la jonction.

A 20° K (ou à 14° K), la raie à 0,71 eV se déplace vers les grandes énergies lorsque I augmente. Nous avons essayé de préciser cette déformation en formant une combinaison linéaire des émissions obtenues pour deux valeurs différentes de l'intensité I , de façon à annuler le signal vers 0,68 eV, point où la raie à 0,71 eV a une amplitude du tiers de sa valeur maximum, alors que la raie de recombinaison bande à bande a une amplitude pratiquement nulle. On constate que le signal s'annule de 0,62 eV à 0,69 eV. L'enregistrement obtenu prend la forme d'une raie un peu plus large que la recombinaison bande à bande et dont la position dépend des valeurs de l'intensité du courant. Cette raie contient sans doute une certaine part de recombinaison bande à bande. Cependant, on ne peut pas interpréter les modifications de la raie à 0,71 eV en la décomposant en deux raies de forme fixe et dont

les intensités varient de façon différente en fonction de I . Ceci montre de plus que la raie à $0,71$ eV évolue en fonction de I de façon telle que, si l'on trace sur un même graphique la forme de cette raie pour deux valeurs de I à des échelles convenables, on peut faire coïncider les deux courbes du côté des faibles énergies (fig. 21).

Résultats obtenus entre 90° K et 300° K. — Dans ce domaine de température, nous avons étudié la variation des intensités des différentes raies de recombinaison.

Nous avons étudié, pour une valeur constante et assez faible de l'intensité I , la variation de l'intensité de la raie bande à bande en prenant une série de spectres pendant le réchauffement lent du spécimen.

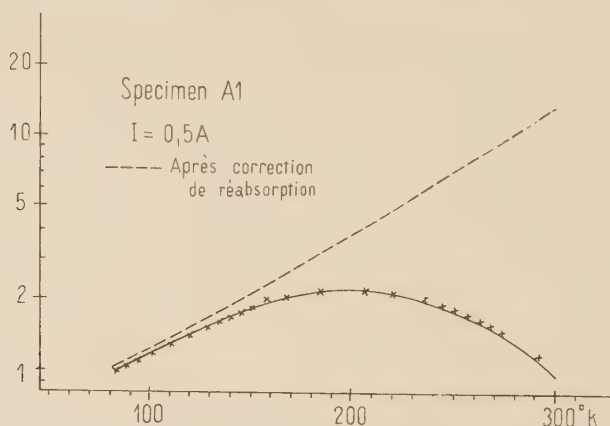


Fig. 22. — Variation de l'intensité de la raie de recombinaison bande à bande en fonction de la température.

Pendant le réchauffement de 90° K à 300° K, le maximum de la raie bande à bande (compte tenu de la réabsorption par 6 mm de germanium se déplace de $1,75 \mu$ à $1,9 \mu$ dans une zone où existe une bande d'absorption atmosphérique. Nous avons éliminé l'effet de cette bande d'absorption en enfermant le spectromètre et la base du cryostat dans une enveloppe de matière plastique mince remplie d'azote sec provenant d'un dewar d'azote liquide. Les fuites thermiques naturelles du dewar métallique de 15 litres contenant l'azote liquide produisaient un débit d'azote sec suffisant pour maintenir l'enveloppe en surpression. Une purge de quelques jours était nécessaire pour que l'effet de la bande d'absorption atmosphérique disparaisse. La figure 22 donne la variation de l'intensité de la raie bande à bande entre 90° K et 300° K. Nous avons vu que, pour une densité de courant I_0 constante, l'inten-

sité de la raie bande à bande est proportionnelle à $D^{-1/2} AB^{-3/2}$. De 90° K à 300° K, l'intensité de la raie bande à bande (corrigée pour tenir compte de la réabsorption) est multipliée par 12, pendant que $D^{-1/2}$ croît un peu (d'un facteur 2) et que A croît aussi légèrement (d'un facteur 1,8). On en déduit que B décroît, d'un facteur 3 environ.

Nous avons étudié la variation de l'intensité totale due à la recombinaison

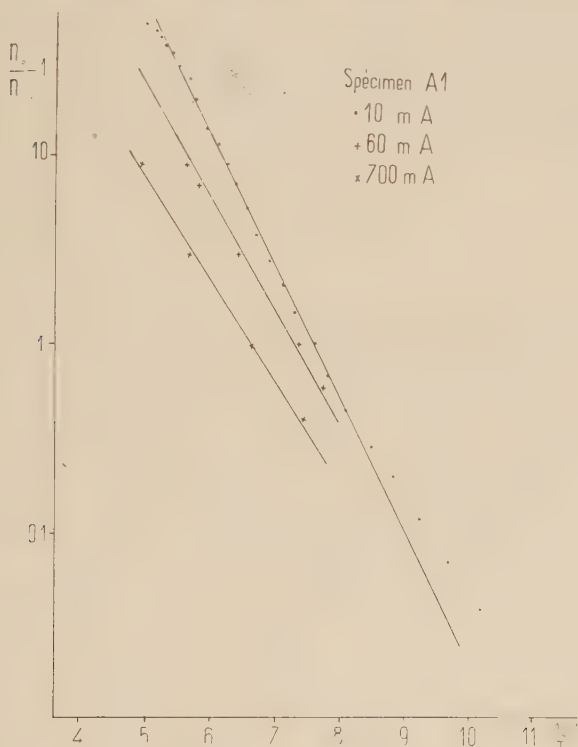


Fig. 23. — Variation de l'intensité de la raie à 0,50 eV en fonction de la température.

naison par centres recombinants pour différentes valeurs de l'intensité I dans le spécimen en réchauffement lent entre 90° K et 200° K. Nous avons effectué ces mesures, soit en prenant toute une série de répartitions spectrales, soit en interposant entre le spécimen et la cellule au sulfure de plomb une lame à faces parallèles de germanium de type n de 5 mm d'épaisseur à température ambiante. Une telle lame est transparente pour la lumière de recombinaison par centres et très absorbante pour la lumière de recombinaison bande à bande dans du germa-

nium à une température inférieure à 200° K, ceci à cause du déplacement de la limite d'absorption fondamentale vers les faibles énergies lorsque la température augmente (fig. 2). Le rendement radiatif τ_i que l'on obtient peut se mettre sous la forme :

$$\tau_i = \frac{\tau_0}{1 + a \exp \frac{W}{kT}}.$$

La figure 23 donne $\log \left(\frac{\tau_0}{\tau_i} - 1 \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour trois valeurs de I . On obtient des droites, mais les quantités a et W dépendent de I .

$W = 0,14$ eV pour les faibles valeurs de I (10 mA).

CHAPITRE III

Pour rendre compte des faits observés, nous avons eu recours à divers modèles, que nous avons dû améliorer à mesure que nous obtenions des résultats expérimentaux plus complets et dans un domaine de température plus étendu. Nous allons considérer successivement ces divers modèles, en partant des plus simples.

Modèle à un type de centre. — Pour expliquer les résultats obtenus entre 90° K et 300° K, en considérant la raie de recombinaison par centres recombinants comme une raie unique, nous avons supposé que le spécimen contenait un type de centre, l'électron lié au centre ayant un niveau E_c situé soit à 0,50 eV au-dessous du bas de la bande de conduction, soit à 0,50 eV au-dessus du haut de la bande de valence. Si τ_i désigne le rendement radiatif de la transition observée, on peut mettre τ_i sous la forme $\frac{C_r}{C_r + C_{ph}}$, où C_r est une probabilité de capture radiative, qui dépend peu de la température et C_{ph} une probabilité de capture avec émission de phonons (L'autre transition, qui met en jeu une énergie de 0,21 eV n'a pas été observée. Cependant le dispositif utilisé avait une sensibilité suffisante pour la détecter, en admettant qu'elle ait un rendement radiatif du même ordre de grandeur que la transition à 0,50 eV). La valeur expérimentale de τ_i obtenue entre 90° K et 200° K : $\tau_i = \frac{\tau_0}{1 + a \exp \frac{W}{kT}}$ nous conduit à admettre pour C_{ph}

une expression de la forme : $b + a \exp \frac{W}{kT}$. Cette expression nous suggère un rapprochement avec la luminescence de certains solides, tels KCl (Tl) (9). On rend compte de la largeur de la raie de luminescence de KCl (Tl) et de la variation de l'intensité de la raie en fonction de la température en utilisant un diagramme où l'on porte l'énergie totale

(de l'électron lié au centre et du réseau) dans l'état de base et dans l'état excité en fonction des « coordonnées de configuration », qui sont des combinaisons linéaires des coordonnées des noyaux. Deux états de même énergie E , Φ_{0l} et Φ_{1m} (0 désigne l'état de base, 1 l'état excité, l et m le nombre de phonons dans les états 0 et 1) ne sont pas rigoureusement orthogonaux, si bien qu'il existe une certaine probabilité de passer de l'état Φ_{1m} à l'état Φ_{0l} sans émission de photon. On peut montrer que cette probabilité devient très grande si l'énergie de l'état Φ_{1m} correspond à un point de croisement des deux courbes de configuration. Si on suppose la probabilité de transition au point de croisement très grande par rapport à la probabilité de transition pour une autre valeur de E , on trouvera pour un électron dans l'état excité une probabilité de transition avec émission de phonons de la forme $\alpha \exp \frac{-W}{kT}$, W étant la différence entre l'énergie au point de croisement et le minimum d'énergie de l'état excité.

Le diagramme de l'énergie en fonction des coordonnées de configuration peut rendre des services dans le cas de centres relativement simples. Le calcul théorique des courbes de configuration n'a pu être effectué que pour KCl (Tl) par F. E. Williams. Il serait très hasardeux de tenter d'appliquer une méthode analogue à un défaut aussi complexe qu'une dislocation.

En fait, le modèle utilisant un seul type de centre avec un rendement radiatif ne dépendant que de la température ne convient pas, pour les raisons suivantes :

A la variation du rendement radiatif η entre 90° K et 200° K doit correspondre une augmentation importante de la probabilité de capture totale $C_r + C_{ph}$ (Si l'on suppose pour fixer les idées que le niveau d'énergie du centre se trouve à $0,50 \text{ eV}$ au-dessus du haut de la bande de valence, $C_r + C_{ph}$ représente alors la probabilité de capture C_p d'un trou libre par un centre occupé). On a en effet :

$$\frac{\eta_{90}}{\eta_{200}} = \frac{C_r}{C_{p90}} \times \frac{C_{p200}}{C_r} = \frac{C_{p200}}{C_{p90}} \sim 70.$$

Or, la mesure de la variation de l'intensité de la raie bande à bande entre 90° K et 200° K , pour une intensité de courant de $0,5 \text{ A}$, qui correspond à une densité de porteurs injectés δ de l'ordre de 10^{17} par centimètre cube, a montré que le coefficient B décroît lorsque T augmente ($B\delta$ représente la vitesse de recombinaison par centres).

Dans le domaine de température considéré, les quantités n_1 et p_1 (densités d'électrons et de trous libres dans le germanium à l'équilibre lorsque le niveau de Fermi est sur le centre recombinant) sont inférieures à 10^{17} , de sorte que la formule de Shockley-Read se réduit à :

$$U = \frac{N_T \delta}{\frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_p}} = B\delta.$$

Si C_p croît beaucoup, B devrait augmenter lorsque T augmente, ce qui est en contradiction avec le résultat expérimental.

D'autre part, la figure 23 montre que η ne dépend pas que de la température. Le tableau I donne en fonction de l'intensité du courant I dans le spécimen les valeurs expérimentales de a et W .

TABLEAU I

I mA	W eV	a (unité arbitraire)	aI
10	0,14	1	10
60	0,123	1/8,5	7,1
700	0,108	1/66	10,6

La structure de la raie due aux centres recombinants que nous avons exposée au chapitre II montre aussi qu'un modèle à un type de centre où l'électron lié au centre peut occuper un seul niveau d'énergie est insuffisant.

En particulier, la séparation des raies à 0,50 eV et 0,545 eV qui sont les seules qui apparaissent à une température supérieure à 90° K, nous a conduit à envisager un modèle à deux types de centres avec des rendements radiatifs ne dépendant que de la température. Ce modèle permettrait d'expliquer la variation des quantités expérimentales a et W , car on dispose alors de quatre paramètres : a_1 , W_1 , a_2 , W_2 . En effet, pour I petit, la raie à 0,50 eV prédomine et les valeurs expérimentales sont voisines de a_1 et W_1 . Pour I assez grand, la raie à 0,545 eV intervient aussi et les quantités a et W mesurées sont des moyennes sur a_1 , a_2 et W_1 , W_2 . Mais, comme le précédent, ce modèle conduit à une forte augmentation de la section de capture totale des trous par un centre occupé lorsque T croît (si l'on suppose les niveaux d'énergie à 0,50 eV et 0,545 eV au-dessus du haut de la bande de valence), d'où, pour une densité de porteurs injectés assez grande, une augmentation du coefficient B , lorsque T augmente.

La nécessité de trouver un modèle donnant le bon sens de variation pour B , et la mise en évidence de nouvelles raies à température plus basse nous conduisent à mettre l'accent sur la compétition entre divers niveaux, plutôt que sur la compétition entre processus radiatif et non radiatif sur un même niveau. Les résultats du chapitre II montrent que l'apparition de raies dont les maxima se situent à des énergies de plus en plus grandes est favorisée à la fois par un abaissement de la température et par une augmentation de la densité des porteurs injectés ; or ces deux circonstances produisent, dans un spécimen de type n ,

une élévation du niveau de Fermi, ou du quasi-niveau de Fermi pour les électrons.

Ceci nous conduit à rappeler le rôle de la position du niveau de Fermi par rapport au niveau d'énergie du centre recombinant. La formule de Shockley-Read (18) s'écrit, dans le cas de germanium de type n avec un centre ayant un niveau d'énergie plus près de la bande de conduction que de la bande de valence :

$$U = \frac{\delta(\delta + n_0)}{(\tau_n + \tau_p)\delta + \tau_p(n_0 + n_1)},$$

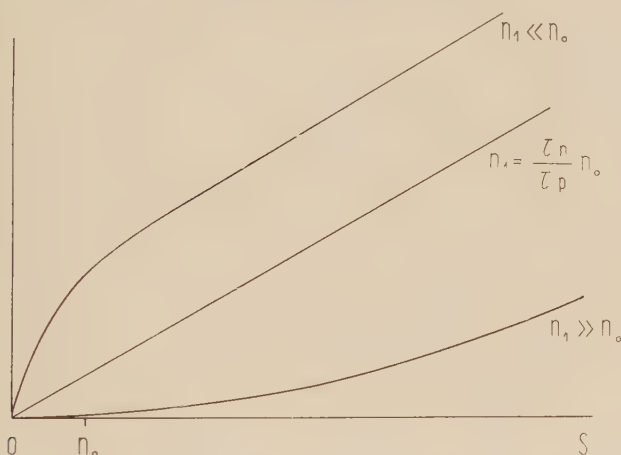


Fig. 24. — Vitesse de recombinaison due à un centre recombinant en fonction de la densité de porteurs injectés, pour différents niveaux d'énergie du centre recombinant.

où :

$$\tau_n = \frac{1}{N_T C_n} \quad \tau_p = \frac{1}{N_T C_p}.$$

Nous avons tracé sur la figure 24 la vitesse de recombinaison U en fonction de δ pour diverses valeurs de n_1 , n_0 , τ_n et τ_p restant constants. On voit que, pour δ donné, U dépend fortement de la valeur de n_1 par rapport à n_0 ou, ce qui est équivalent, de la position du niveau de Fermi par rapport au niveau d'énergie du centre recombinant E_t . En particulier, si l'on suppose que τ_n , τ_p et E_t varient peu avec la température, la vitesse de recombinaison U pour une valeur donnée de δ dépendra beaucoup de T par l'intermédiaire de :

$$n_1 = A_c T^{3/2} \exp \frac{E_t - E_c}{kT},$$

$A_c T^{3,2}$ représente le nombre effectif de places dans la bande de conduction par centimètre cube, E_c l'énergie au bas de la bande de conduction.

Lorsque T est assez petit, n_1 est petit devant n_0 . Le centre recombinant est actif et la vitesse U ne dépend plus de T . Lorsque T croît, n_1 devient supérieur à n_0 et U décroît. Le centre devient peu actif. Lorsque T est assez grand pour que n_1 soit supérieur à n_0 , il existe tout un domaine de valeurs pour δ :

$$\left(n_0 < \delta < \frac{\tau_p n_1}{\tau_n + \tau_p} \right) \text{ où l'on a approximativement } U = \frac{\delta^2}{\tau_p n_1}.$$

A 63° K, nous avons effectivement trouvé que la raie à 0,68 eV était due à un processus proportionnel à δ^2 .

Ces remarques peuvent nous conduire à une interprétation des faits observés si l'on suppose l'existence d'un niveau E_1 assez profond, c'est-à-dire pour lequel $n_1 < n_0$ dans le domaine de température considéré, alors que les raies observées seraient dues à des niveaux $E_2, E_3 \dots$ plus proches de la bande de conduction et qui deviendraient actifs à des températures de plus en plus basses.

Dans les modèles qui suivent, et contrairement aux modèles précédents, nous négligerons les variations des probabilités de capture en fonction de la température.

Modèle utilisant la compétition de plusieurs niveaux avec un niveau profond. — L'existence d'un niveau profond assez voisin du milieu de la bande interdite et responsable de la recombinaison par les dislocations à température ordinaire est confirmée par les mesures de durée de vie des porteurs minoritaires en fonction de la densité de dislocations et de la résistivité du germanium considéré. G. K. Wertheim et G. L. Pearson (22) indiquent que du germanium de résistivité $4 \Omega \times \text{cm}$ est considéré comme du germanium de faible résistivité, ce qui signifie que dans un tel spécimen, le niveau de Fermi à 30° K se trouve au-dessus du niveau d'énergie responsable de la recombinaison. Ceci indique que ce niveau se trouve à moins de 0,09 eV du milieu de la bande interdite, alors que le niveau donnant la raie d'énergie la plus basse (0,50 eV à 95° K, soit environ 0,48 eV à 300° K si l'on tient compte du déplacement de la raie en fonction de la température) doit se situer à 0,15 eV du milieu de la bande interdite à 300° K.

Nous avons vérifié qu'à 300° K, l'intensité de la raie bande à bande varie proportionnellement à I^2 (pour I pas trop grand), ce qui indique que la recombinaison bande à bande est en compétition avec un autre processus proportionnel à δ , que nous identifions avec la recombinaison par le niveau profond E_1 .

Nous sommes conduits au schéma suivant (fig. 25) : le niveau profond E_1 est seul actif à 300° K. Il donne lieu à une recombinaison non radiative. Il existe une série de niveaux $E_2, E_3, \dots$ ($E_1 < E_2 < E_3 \dots$) donnant lieu à des recombinaisons radiatives (l'émission de lumière est associée à la capture du trou libre, le rendement radiatif étant égal à 1). Lorsque T décroît, le niveau de Fermi F monte. Lorsque F atteint E_2 , ce niveau devient actif et la raie correspondante apparaît. Il en est de même pour E_3 . De plus ce schéma donne une valeur de B croissante lorsque T décroît, car on peut écrire $B = B_1 + B_2 + B_3 + \dots$; B_i , contribution du niveau i , apparaît dès que $F > E_i$ et devient ensuite constant.

Nous devons maintenant tenir compte du fait que ces différents niveaux sont dus aux dislocations en coin. La discussion qui termine le chapitre premier a montré que dans le spécimen A1, les dislocations en coin étaient responsables à la fois de la recombinaison à 300° K et de l'apparition des différentes raies à basse température.

On peut considérer qu'une dislocation en coin résulte de l'introduction dans le cristal d'un demi-plan d'atomes supplémentaires. Au bord de ce demi-plan, qui constitue la ligne de dislocation, se trouve un certain nombre de sites régulièrement espacés susceptibles de capter un électron. On sait que les dislocations jouent le rôle d'accepteurs. On peut identifier ces sites avec les points où existe une liaison non saturée (16).

Nous allons d'abord considérer ces sites comme indépendants les uns des autres et admettre qu'ils peuvent exister sous trois états (fig. 26) :

- état 0 : site non occupé ;
- état 1 : site occupé par un électron de niveau d'énergie E_1 ;
- état 2 : site occupé par un électron de niveau d'énergie $E_2 > E_1$.

Ce modèle simple, où l'on suppose le niveau de Fermi à 300° K compris entre E_1 et E_2 , va nous permettre de calculer le rapport des vitesses de recombinaison par les niveaux E_1 et E_2 . On ne peut pas appliquer ici la formule de Shockley-Read. Cependant, le calcul qui suit utilise des méthodes analogues.

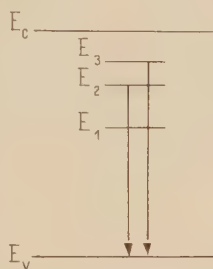


Fig. 25. — Centre recombinaison avec deux états excités.

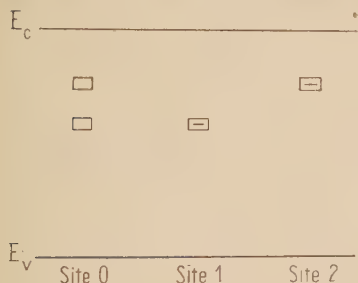


Fig. 26. — Divers états possibles d'un centre recombinaison ayant un état excité.

N_s désigne la densité totale de sites, q , r , s , les densités de sites dans les états 0, 1, 2 dans le germanium hors d'équilibre et q_0 , r_0 , s_0 les quantités analogues dans le germanium en équilibre.

On a la relation :

$$q + r + s = N_s = q_0 + r_0 + s_0. \quad (3)$$

C_{n_1} et C_{n_2} sont les probabilités pour qu'un site 0 capte un électron libre pour donner respectivement un site 1 et 2. C_{p_1} et C_{p_2} sont les probabilités de capture d'un trou libre respectivement par un site 1 et 2. C_{21} est la probabilité de transition d'un site 2 en un site 1 (L'état 2 est un état excité de l'état 1).

Le principe du bilan détaillé appliqué au cas où le germanium est à l'équilibre permet de calculer les probabilités des transitions inverses de celles que nous avons considérées ci-dessus. Par exemple, si l'on désigne par $e_{n_2}N_c$ la probabilité d'émission d'un électron libre par un site 2, l'équilibre entre la capture d'électrons libres par les sites 0 pour donner un site 2 et l'émission d'électrons libres par les sites 2 donne la relation :

$$C_{n_2}q_0n_0 = e_{n_2}N_cs_0.$$

A l'équilibre, nous avons les relations suivantes :

$$n_0 = N_c \exp \frac{F - E_c}{kT}$$

si la distribution des électrons libres n'est pas dégénérée :

$$\frac{s_0}{q_0} = \exp \frac{F - E_2}{kT}$$

en supposant les facteurs de dégénérescence des niveaux 1 et 2 égaux à 1.

On en déduit :

$$e_{n_2} = C_{n_2} \exp \frac{E_2 - E_c}{kT} = C_{n_2} \frac{n_2}{N_c}.$$

On calculera de même $e_{n_1}N_c$, $e_{p_1}N_v$, $e_{p_2}N_v$:

$$\begin{aligned} e_{n_1}N_c &= C_{n_1}n_1 & e_{p_1}N_v &= C_{p_1}p_1. \\ e_{n_2}N_c &= C_{n_2}n_2 & e_{p_2}N_v &= C_{p_2}p_2. \end{aligned}$$

Enfin, C_{12} , probabilité pour qu'un site 1 devienne un site 2, est reliée à C_{21} par la relation :

$$C_{12}r_0 = C_{21}s_0,$$

or :

$$\frac{r_0}{s_0} = \exp \frac{E_2 - E_1}{kT} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

d'où :

$$C_{12} = C_{21} \frac{n_1}{n_2}.$$

Dans le germanium hors d'équilibre en régime permanent, on désigne par U_{n_1} la différence entre le nombre d'électrons libres captés par les sites 0 pour donner les sites 1 et le nombre d'électrons libres émis par les sites 1. On a :

$$U_{n_1} = C_{n_1} q n - e_{n_1} N_c r,$$

ou, en utilisant la valeur de e_{n_1} calculée ci-dessus :

$$U_{n_1} = C_{n_1} (q n - r n_1). \quad (4)$$

U_{n_1} représente le nombre d'électrons libres qui disparaissent par centimètre cube et par seconde par l'intermédiaire du niveau E_1 . On définit de façon analogue U_{n_2} , U_{p_1} et U_{p_2} :

$$\left. \begin{aligned} U_{n_2} &= C_{n_2} (q n - s n_2) \\ U_{p_1} &= C_{p_1} (r q - q p_1) \\ U_{p_2} &= C_{p_2} (s p - q p_2) \end{aligned} \right\} \quad (4 \text{ bis})$$

La vitesse de recombinaison U est égale, à la fois au nombre d'électrons libres qui disparaissent par centimètre cube et par seconde, et au nombre de trous libres qui disparaissent par centimètre cube et par seconde ; d'où :

$$U = U_{n_1} + U_{n_2} = U_{p_1} + U_{p_2}. \quad (5)$$

Si l'on suppose les recombinaisons par l'intermédiaire de E_1 non radiatives, et les recombinaisons par l'intermédiaire de E_2 radiatives avec un rendement unité, l'émission d'un photon ayant lieu lors de la capture du trou libre, le rendement radiatif global η vaudra :

$$\eta = \frac{U_{p_2}}{U_{p_1} + U_{p_2}}.$$

Pour calculer η , il faut calculer q , r , s . On dispose déjà des relations (3) et (5) (dans laquelle on a substitué les expressions (4)). On peut écrire de plus que la densité des sites 1 est constante :

$$U_{n_1} + C_{21} s = U_{p_1} + C_{12} r$$

ou :

$$U_{n_1} + C_{21} s = U_{p_1} + C_{21} r \frac{n_1}{n_2} \quad (6)$$

Le premier membre représente les créations de sites 1 et le second membre les disparitions de sites 1.

Les relations (3) (5) et (6) constituent un système linéaire en q , r , s . La résolution de ce système conduit au résultat suivant pour U_{p_2}/U_{p_1} :

$$\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}} = \frac{C_{p_2} \frac{n_1}{n_2} [C_{21}(C_{n_1} + C_{n_2}) + C_{n_1} C_{n_2} n_2] + C_{n_2} C_{p_1} p}{C_{p_1} [C_{21}(C_{n_1} + C_{n_2}) + C_{n_1} C_{n_2} n_2 + C_{n_1} C_{p_2} p]}.$$

— Si p est petit : $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}} = \frac{n_1}{n_2} \frac{C_{p_2}}{C_{p_1}}.$

Dans ce cas, le rapport $\frac{s}{r}$ est égal à sa valeur $\frac{s_0}{r_0} = \frac{n_1}{n_2}$ à l'équilibre, et la vitesse de recombinaison est limitée par la capture des trous.

— Si p est très grand : $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}} = \frac{C_{n_2}}{C_{n_1}}.$

Les transitions entre sites 1 et 2 ne jouent plus aucun rôle ($U_{n_1} = U_{p_1}$, $U_{n_2} = U_{p_2}$). Le rapport $\frac{s}{r}$ devient égal à $\frac{C_{n_2} C_{p_1}}{C_{n_1} C_{p_2}}.$

A une température donnée, $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}}$ dépend beaucoup du niveau d'injection p . Ceci peut expliquer la chute de l'émission pour les faibles valeurs de I (fig. 8). En effet, $\frac{n_1}{n_2} \frac{C_{p_2}}{C_{p_1}}$ peut être très inférieur à $\frac{C_{n_2}}{C_{n_1}}$, car le rapport $\frac{n_1}{n_2} = \exp \frac{E_1 - E_2}{kT}$ peut être très petit. A 95° K, pour $E_2 - E_1 = 0,06$ eV, $\frac{n_1}{n_2}$ vaut 10^{-3} . D'autre part, $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}}$ atteint pratiquement sa valeur maximum dès que :

$$p \gg \frac{C_{21}(C_{n_1} + C_{n_2})}{C_{n_1} C_{p_2}} + \frac{C_{n_2}}{C_{p_2}} n_2.$$

Lorsque T décroît, n_2 décroît, et si on suppose les diverses probabilités de capture constantes, la chute de l'émission apparaîtra pour des valeurs plus basses de l'intensité du courant. C'est bien ce que l'on observe pour la raie à 0,51 eV en comparant les figures 8 (77° K) et 20 (20° K et 14° K).

Si on se place à une température telle que $n_1 < n_0 < n_2$ ($E_1 < F < E_2$), on pourra trouver une zone de valeurs de p , telle que, dans $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}}$, le terme prépondérant soit, au numérateur le terme en p et au dénominateur le terme constant. Dans ce cas $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}}$ est petit et proportionnel à p . E_1 joue alors un rôle prépondérant et se comporte comme un centre du type de Shockley-Read ; donc U_{p_1} est proportionnel à p , et U_{p_2} à p^2 .

Nous avons effectivement trouvé que la raie à 0,68 eV (à 63° K) était due à un processus en p^2 . Nous n'avons pas vérifié que les autres raies

présentaient un comportement en p^2 à une certaine température, car nous ne disposons pas de points fixes à la température voulue.

Examinons maintenant la variation de $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}}$ en fonction de la température, dans un domaine où le niveau de Fermi passe d'une position où il est compris entre E_1 et E_2 à une position où il est au-dessus de E_2 . Dans ce domaine, $n_0 > n_1$ et on considère des valeurs de p supérieures à n_0 . On peut écrire :

$$\frac{U_{p_2}}{U_{p_1}} = \frac{C_{p_2}}{C_{p_1}} \frac{C_{n_2} C_{p_1} p + C_{21} (C_{n_1} + C_{n_2}) \exp \frac{E_1 - E_2}{kT}}{C_{n_1} C_{p_2} p + C_{21} (C_{n_1} + C_{n_2}) + C_{n_1} C_{n_2} A_c T^{3/2} \exp \frac{E_2 - E_c}{kT}}.$$

Les quantités C_{n_1} , C_{n_2} , C_{p_1} , C_{p_2} sont du même ordre de grandeur et $C_{p_1} N_s$ est voisin de l'inverse de la durée de vie des porteurs minoritaires à température ordinaire et à bas niveau d'injection, d'où :

$$C_{p_1} N_s \sim 10^4 \text{ sec}^{-1},$$

or $N_s = N_d \times \frac{l}{l}$, N_d étant le nombre de dislocations par centimètre carré et l la distance entre deux sites.

$N_d = 5 \cdot 10^4$, prenons $N_s = 10^{12}$ ($l = 5 \text{ Å}$) d'où $C_{p_1} \sim 10^{-8}$.

Le terme en $\exp \frac{E_1 - E_2}{kT}$ au numérateur sera négligeable pour $p > 10^{15}$, $E_1 - E_2 = 0,06 \text{ eV}$ et $T < 300^\circ \text{ K}$ si $C_{21} < 10^8 \text{ sec}^{-1}$, c'est-à-dire si la durée de vie de l'état excité E_2 est supérieur à 10^{-8} sec . En supposant que cette condition est réalisée, le rendement devient :

$$\eta = \frac{C_{n_2} C_{p_1}}{C_{n_2} C_{p_1} + C_{n_1} C_{p_2} + \frac{C_{21} (C_{n_1} + C_{n_2})}{p} + C_{n_1} C_{n_2} \frac{A_c T^{3/2}}{p} \exp \frac{E_2 - E_c}{kT}}.$$

Cette expression de η qui dépend de T et p permet de rendre compte des résultats expérimentaux. On peut identifier cette expression à l'expression empirique $\frac{\eta_0}{1 + a \exp \frac{W}{kT}}$ qui représente bien les résultats expérimentaux en prenant $W = E_c - E_2$:

$$\eta_0 = \frac{C_{n_2} C_{p_1}}{C_{n_2} C_{p_1} + C_{n_1} C_{p_2} + \frac{C_{21} (C_{n_1} + C_{n_2})}{p}},$$

$$a = \frac{C_{n_1} C_{n_2} A_c T^{3/2}}{p (C_{n_2} C_{p_1} + C_{n_1} C_{p_2}) + C_{21} (C_{n_1} + C_{n_2})}.$$

La condition imposée à C_{21} montre que le terme en p au dénominateur de a est prépondérant dès que $p > 10^{16}$, ce qui correspond à $I > 20 \text{ mA}$.

Donc, pour $I > 20$ mA, la quantité ap (ou al) est sensiblement constante. Cette relation est approximativement vérifiée (voir le tableau I, page 1220).

En considérant un modèle analogue avec trois niveaux $E_1 < E_2 < E_3$, les raies à 0,50 eV et 0,545 eV étant attribuées aux captures des trous par E_2 et E_3 , on pourrait de plus expliquer la variation de la quantité expérimentale W en fonction de p .

$W = 0,14$ eV est la valeur obtenue pour I petit, lorsque la raie à 0,50 eV prédomine nettement. Cette valeur est obtenue entre 100° et 200° K et elle correspond à la raie à 0,50 eV (à 95° K) qui doit avoir son maximum vers 0,49 eV à 150° K, alors que la largeur de la bande interdite est de 0,715 eV. On a donc : $E_c - E_2 = 0,225$ eV. Cette valeur est assez différente de 0,14 eV. La différence, 0,085 eV ne peut pas être expliquée par l'émission simultanée d'un photon et d'un phonon lors de la capture d'un trou libre, car cette différence est trop grande.

Si on suppose de plus que le rendement radiatif de la capture d'un trou libre par un site 2 a une valeur η_2 qui dépend de la température, le rendement expérimental γ_1 est le produit de η_2 par $\frac{U_{p_2}}{U_{p_1} + U_{p_2}}$.

Ceci nous conduit, pour T assez grand, à admettre que η_2 est proportionnel à $\exp - \frac{0,085}{kT}$, donc croissant avec la température, alors que tous les exemples analogues en luminescence donnent un rendement radiatif qui décroît lorsque T croît.

Cette difficulté nous conduit à envisager un mécanisme de recombinaison un peu différent.

Modèle utilisant un état excité du site non chargé. — Le mécanisme envisagé est le suivant : (fig. 27) un site (o) vide capte un électron libre pour donner un site $(i)^-$, l'électron lié au centre $(i)^-$ ayant un niveau d'énergie E_i^- ($i = 1, 2, \dots$). Le site $(i)^-$ peut alors capter un trou libre, l'énergie dissipée lors de cette capture étant $(E_j^+ - E_i^-)$, pour donner un site $(i, j)^0$ non chargé ($j = 1, 2, \dots$). Le site $(i, j)^0$ revient ensuite à l'état de base (o) par émission d'un photon d'énergie $(E_i^- - E_j^+)$.

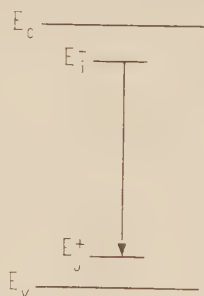
Nous avons effectué le calcul de la vitesse de recombinaison par un centre de ce type, en supposant une seule valeur de i et j (égale à 1).

REMARQUE. — On peut considérer le site $(1)^-$ comme un site occupé par deux électrons ayant les niveaux d'énergie E_1^- et E_1^+ . On envisage seulement la capture d'un trou libre par le niveau E_1^+ ; on peut justifier cette hypothèse à l'aide d'une règle de sélection sur le vecteur d'onde $\vec{K}$. Dans le germanium, la transformée de Fourier de la fonction d'onde d'un trou libre n'a de valeur appréciable que pour $\vec{K}$ voisin de zéro

(centre de la zone de Brillouin), alors que la transformée de Fourier de la fonction d'onde de l'électron libre n'a de valeur appréciable que pour $\vec{K}$ voisin de $\vec{K}_m$ (limite de la zone de Brillouin dans la direction 1, 1, 1). La transformée de Fourier de la fonction d'onde de l'électron au niveau E_i^+ voisin de la bande de valence aura son maximum à $\vec{K} = 0$ et sera minimum ou nulle sur les bords de la zone de Brillouin, alors que la transformée de Fourier de la fonction d'onde correspondant au niveau E_i^- voisin de la bande de conduction sera maximum pour $\vec{K} = \vec{K}_m$ et minimum ou nulle à $\vec{K} = 0$. Ceci montre que la probabilité de capture d'un trou par le niveau E_i^+ peut être très supérieure à la probabilité de capture d'un trou par le niveau E_i^- . Dans le calcul qui

Fig. 27.

Centre recombinant avec un état excité neutre et transition vers l'état de base.



suit, on considérera comme nulle cette dernière probabilité de capture. De même, si on considère un site $(1,1)^0$ comme occupé par un électron au niveau E_i^- et avec une place libre en E_i^+ , la probabilité de capture d'un électron libre par le niveau E_i^+ est considérée comme nulle, alors que la probabilité de transition entre niveaux E_i^- et E_i^+ peut être assez grande.

On désigne par q, r, s les densités de sites (0) , $(1)^-$ et $(1,1)^0$ dans le germanium hors d'équilibre, et par q_0, r_0, s_0 les quantités analogues dans le germanium à l'équilibre. On a :

$$q + r + s = q_0 + r_0 + s_0 = N_s, \quad (7)$$

N_s étant la densité totale des sites.

C_n et C_p désignent les probabilités de capture d'un électron libre par un site (0) et d'un trou libre par un site $(1)^-$ et C_{11} la probabilité pour qu'un site $(1,1)^0$ retombe à l'état de base (0) .

Le principe du bilan détaillé, appliqué au cas où le germanium est à l'équilibre, permet de calculer à partir de C_n la probabilité $e_n N_i$ pour qu'un site $(1)^-$ émette un électron libre. On a alors la relation :

$$C_n q_0 n_0 = e_n N_i r_0.$$

Or, à l'équilibre, on a les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{r_0}{q_0} &= \exp \frac{F - E_1^-}{kT} = \frac{n_0}{n_1^-} \\ \frac{s_0}{r_0} &= \exp \frac{E_1^+ - F}{kT} = \frac{p_0}{p_1^+} \\ \frac{s_0}{q_0} &= \exp \frac{E_1^+ - E_1^-}{kT} = \alpha = \frac{n_0 p_0}{n_1^- p_1^+}.\end{aligned}$$

On a supposé les distributions des électrons libres et des trous libres non dégénérées. n_1^- désigne la densité d'électrons libres dans du germanium à l'équilibre si le niveau de Fermi est en E_1^- et p_1^+ la densité de trous libres dans du germanium à l'équilibre où le niveau de Fermi est en E_1^+ .

D'où :

$$e_n N_c = C_n n_1^-.$$

De même, on calculera :

$$e_p N_v = C_p p_1^+.$$

L'équilibre entre les transitions entre sites (o) et $(1,1)^0$ donne la relation :

$$C_{11} s_0 = e_{11} q_0,$$

e_{11} désignant la probabilité pour qu'un site (o) devienne un site $(1,1)^0$ d'où :

$$e_{11} = \alpha C_{11}.$$

Dans le germanium hors d'équilibre en régime permanent, soit U_n la différence entre le nombre d'électrons libres captés par centimètre cube et par seconde par les sites (o) et le nombre d'électrons libres émis par les sites $(1)^-$. On a :

$$U_n = C_n n q - e_n N_c r$$

où :

$$U_n = C_n (n q - n_1^- r) \quad (8)$$

U_n représente le nombre d'électrons libres qui disparaissent par centimètre cube et par seconde.

On définit de façon analogue U_p qui vaut :

$$U_p = C_p (p r - p^+ s). \quad (8 \text{ bis})$$

Soit U_r la différence entre nombres de photons d'énergie $(E_1^- - E_1^+)$ émis et absorbés par centimètre cube et par seconde :

$$U_r = C_{11} s - e_{11} q$$

où :

$$U_r = C_{11} (s - \alpha q) \quad (8 \text{ ter})$$

On a évidemment en régime permanent :

$$U_n = U_p = U_r = U, \quad (9)$$

U désignant la vitesse de recombinaison.

Les relations (7) et (9) (dans lesquelles on a substitué les relations (8)) constituent un système linéaire en q , r , s .

La résolution de ce système permet de calculer U. Le résultat est le suivant, en posant :

$$n = n_0 + \delta \quad p = p_0 + \delta \quad \tau_n = \frac{1}{C_n^-} \quad \tau_p = \frac{1}{C_p^-} \quad \tau_{11} = \frac{1}{C_{11}^-}$$

$$U = \frac{N_s \delta (\delta + n_0 + p_0)}{\tau_{11} \delta^2 + [\tau_p + \tau_n(1 + \alpha) + \tau_{11}(n_0 + p_0 + p_1^+)] \delta + \left(1 + \alpha + \frac{n_0}{n_1^-}\right) (\tau_n p_0 + \tau_p n_1^- + \tau_{11} n_1^- p_1^+)}.$$

Dans le cas d'un spécimen de type n (p_0 négligeable) et pour $(E_1^- - E_1^+) = 0,50$ eV (d'où $\alpha < 10^{-7}$), on obtient :

$$U = \frac{N_s \delta (\delta + n_0)}{\tau_{11} \delta^2 + [\tau_p + \tau_n + \tau_{11}(n_0 + p_1^+)] \delta + (n_0 + n_1^-) (\tau_p + \tau_{11} p^+)}.$$

Comparons cette formule avec celle de Shockley-Read (pour un spécimen de type n , le niveau d'énergie du centre étant plus près de la bande de conduction) :

$$U = \frac{N_T \delta (\delta + n_0)}{(\tau_p + \tau_n) \delta + \tau_p (n_0 + n_1^-)}.$$

Il apparaît au dénominateur un terme en δ^2 ; donc, pour δ assez grand, U devient constant et égal à N_s / τ_{11} . Tous les sites sont alors dans l'état $(1, 1)^0$ et la vitesse de recombinaison est limitée par la durée de vie τ_{11} de l'état excité $(1, 1)^0$.

Si $\tau_{11} = 0$, on retrouve la formule de Shockley-Read, mais n_1 a été remplacé par n_1^- .

L'influence du terme en δ^2 sera toujours faible dans le domaine des valeurs de δ utilisées ($\delta < 10^{18}$) si $\tau_{11} < \tau_p \delta$, ce qui conduit à $\tau_{11} < 10^{-10}$ sec.

Dans le cas où τ_{11} est suffisamment petit, la vitesse de recombinaison U pour une valeur donnée de δ dépendra de la température surtout par l'intermédiaire de n_1^- (On suppose que τ_n , τ_p et τ_{11} sont indépendants de la température).

Or :

$$n_1^- = A_c T^{3/2} \exp \frac{E_1^- - E_c}{kT}$$

alors que :

$$n_1 = A_c T^{3/2} \exp \frac{E_f - E_c}{kT}.$$

Le nouveau mécanisme de recombinaison nous permet d'expliquer la valeur $W = 0,14$ eV trouvée expérimentalement en prenant $E_c - E_1^- = 0,14$ eV (alors que $E_c - E_T = 0,23$ eV si on utilise le mécanisme de Shockley-Read). Dans le cas de la raie à $0,50$ eV à $T = 90^\circ$ K, le niveau E_1^+ serait tel que :

$$E_1^+ - E_v = 0,73 - 0,14 - 0,50 = 0,09 \text{ eV.}$$

Finalement, on peut utiliser à la fois des états excités du centre neutre et chargé. On considère une série de niveaux E_i^- et E_j^+ avec la condition :

$$E_1^- < E_2^- < E_3^- \dots \quad \text{et} \quad E_1^+ > E_2^+ > E_3^+ \dots$$

Nous n'avons pas effectué le calcul de la vitesse de recombinaison dans ce cas. Ce calcul ne présente pas de difficulté théorique, mais conduit à la résolution d'un système linéaire avec beaucoup d'inconnues et des coefficients dépendant de nombreux paramètres.

Cependant le calcul que nous avons effectué dans deux cas simples montre que :

— l'utilisation d'états excités du site chargé (sites $(i)^-$ pour $i > 1$) permet d'expliquer l'apparition des différentes raies lorsque la température décroît ;

— l'utilisation d'états excités du site non chargé, les sites $(i, j)^0$, permet de trouver la bonne valeur de l'énergie W .

Mais les probabilités de transition entre ces divers états doivent satisfaire à certaines conditions :

a) les probabilités de transition entre les états excités $(i, j)^0$ et l'état de base (o) doivent être assez grandes, supérieures à 10^{10} sec^{-1} (pour expliquer l'absence de saturation) ;

b) les probabilités de transition entre les états excités $(i)^-$ doivent être assez faibles, inférieures à 10^8 sec^{-1} (pour expliquer les variations du rapport des intensités des raies en fonction de la température).

Il n'est pas impossible que ces deux groupes de conditions soient satisfaits. En effet, les probabilités de transition contiennent le facteur ν^2 , $h\nu$ étant l'énergie mise en jeu dans la transition. Dans a) $h\nu$ est supérieur à $0,50$ eV alors que dans b) $h\nu$ est nettement plus faible, inférieur à $0,10$ eV. De plus, certaines règles de sélection peuvent intervenir.

La figure 28 donne la position des divers niveaux E_i^- et E_j^+ que nous proposons pour rendre compte de la position des diverses raies observées à 14° K. Nous choisissons cette température car les raies sont alors plus fines et mieux séparées. Le niveau profond E_1 responsable de la recombinaison à température ordinaire n'est pas représenté. Il donne lieu à une recombinaison non radiative et notre méthode basée sur

l'observation de la lumière émise ne permet pas de le déterminer. Il est possible que le mécanisme de la recombinaison par ce niveau soit celui de Shockley-Read, car dans le cas d'un niveau profond, la transformée de Fourier de la fonction d'onde correspondante peut avoir une ampli-

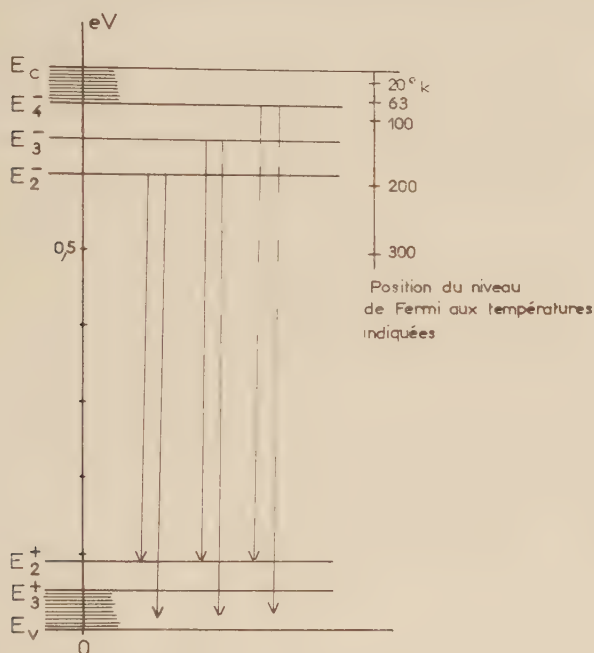


Fig. 28. — Niveaux d'énergie introduits dans le germanium par les dislocations en coin.

TABEAU II

E_i^-	$E_c - E_i^-$ eV	E_j^+	$E^+ - E_v$ eV
E_2^-	0,140	E_2^+	0,090
E_3^-	0,095	E_3^+	0,05
E_4^-	0,050		0
	0		

E_2^- et E_3^+ désignent deux séries de niveaux situés respectivement entre $(E_c - 0,05)$ et E_c et $(E_v + 0,05)$ et E_v .

tude appréciable à la fois à $\vec{K} = 0$ et $\vec{K} = \vec{K}_m$; il en résulte pour un tel niveau la possibilité de capter à la fois les électrons et les trous libres. Le tableau II donne les valeurs de E_i^- et E_j^+ proposées.

Les diverses raies observées sont attribuées aux transitions indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III

Raie eV	Transition
0,510	$(2,2)^0 \rightarrow (0)$
0,555	$(3,2)^0 \rightarrow (0)$
0,61	$(4,2)^0 \rightarrow (0)$
	$(2,3)^0 \rightarrow (0)$
	$(3,3)^0 \rightarrow (0)$
0,71	$(4,3)^0 \rightarrow (0)$

La série des niveaux E_4^- et E_4^+ permet de rendre compte de l'apparition de la raie large et très intense que l'on observe dès 20° K à 0,71 eV (fig. 18). Quand la densité de courant augmente, des niveaux plus proches de E_c et E_v interviennent, de sorte que la raie à 0,71 eV se déplace vers les grandes énergies, et que, par suite de la compétition entre les niveaux, les raies d'énergie plus faible présentent une certaine saturation (fig. 20).

La raie à 0,61 eV, due à plusieurs transitions est effectivement large, et à 14° K, par suite de l'élargissement des niveaux E_4^- et E_4^+ , cette raie n'est pas séparée de la raie à 0,71 eV. On observe une répartition spectrale continue de 0,59 à 0,74 eV (fig. 18).

La figure 28 donne aussi la position du niveau de Fermi pour le spécimen A1 à différentes températures (en fait, la largeur de la bande interdite varie avec la température, et on a porté la distance du niveau de Fermi au bas de la bande de conduction). On peut ainsi vérifier une bonne corrélation entre l'apparition des différentes raies lorsque T décroît et la position du niveau de Fermi par rapport aux niveaux E_i^- .

Niveaux d'énergie introduits par les dislocations en coin dans le germanium. — Les résultats précédents montrent que le modèle simple de dislocation, avec un seul niveau d'énergie situé un peu au-dessus du milieu de la bande interdite, généralement utilisé (16) (17), est insuffisant.

Avec le modèle que nous avons proposé, les dislocations jouent encore le rôle d'accepteurs, puisqu'un site peut capter un trou libre seulement après la capture d'un électron libre.

Dans notre modèle, nous avons considéré les différents sites comme indépendants. En réalité, ils sont répartis régulièrement sur les lignes de dislocation. Il doit exister un couplage entre sites, et il est possible que l'origine des nombreux niveaux mis en évidence réside précisément dans ce couplage.

On peut envisager le problème d'un point de vue collectif : il existe autour de la ligne de dislocation une zone fortement déformée. Si Oz est suivant la ligne de dislocation, Ox perpendiculaire au demi-plan

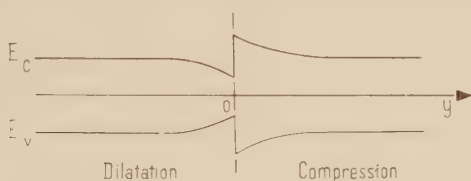


Fig. 29. — Variation de la largeur de bande interdite de part et d'autre d'une dislocation en coin.

d'atomes excédentaires et Oy perpendiculaire à Ox et Oz , le demi-plan d'atomes excédentaires correspondant à $y > 0$, on observe une compression dans la région $y > 0$ et une dilatation dans la région $y < 0$. Or, une compression produit dans le germanium une augmentation de la largeur de la bande interdite, et une dilatation, une diminution de la largeur de la bande interdite (2). En fait, les déformations autour d'une dislocation en coin ne sont pas des compressions hydrostatiques pures, mais on considère que l'effet du terme de compression hydrostatique est prépondérant, ceci en relation avec le fait que les phonons longitudinaux acoustiques, qui seuls produisent des compressions hydrostatiques, sont les phonons les plus fortement couplés avec les électrons. On aboutit alors à une variation des bandes d'énergie suivant Oy ayant l'allure donnée par la figure 29 (10). L'application de la méthode du potentiel de déformation des bandes d'énergie, de Shockley et Bardeen, pourrait alors conduire à la détermination d'un certain nombre d'états liés pour les électrons et les trous libres, ces niveaux pouvant être identifiés aux niveaux E_i^- et E_j^+ que nous avons introduits pour rendre compte des faits expérimentaux.

RÉSUMÉ

Nous avons mis en évidence une émission infra-rouge produite par la recombinaison des porteurs en excès par l'intermédiaire des dislocations dans le germanium à basse température. A 77°K , nous avons vérifié que la variation des intensités des raies due à la recombinaison bande à bande et à la recombinaison par les dislocations, en fonction de la densité de courant dans la jonction, s'explique par la compétition entre les deux processus.

Nous avons montré que l'émission due à la recombinaison par les dislocations est composée d'un certain nombre de raies, et nous avons mis au point une méthode de séparation basée sur le fait que les intensités de ces raies n'ont pas la même loi de variation en fonction de la densité de courant dans la jonction. A 14°K , nous avons isolé les raies suivantes : 0,510 eV, 0,555 eV, 0,61 eV et 0,71 eV.

Nous proposons un modèle de dislocation avec un certain nombre de niveaux d'énergie qui permettent de rendre compte de la position des différentes raies et de la variation de leurs intensités en fonction de la température et de la densité de courant. On est conduit à envisager un mécanisme de recombinaison différent de celui de Shockley-Read-Hall. Ces résultats font sentir la nécessité d'un calcul théorique des niveaux d'énergie introduits par les dislocations dans les semi-conducteurs.

Je tiens à remercier M. le Professeur Y. Rocard qui m'a permis d'effectuer ce travail au Laboratoire de Physique de l'École normale supérieure. J'exprime ici ma profonde reconnaissance à M. le Professeur P. Aigrain qui m'a constamment guidé au cours de mes recherches.

Je remercie aussi mes camarades du groupe de Physique des solides du Laboratoire de l'École normale supérieure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. J. ALLIN, W. F. HARE et R. E. MACDONALD. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, n° 2, 554-555.
- (2) J. BARDEN et W. SHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, n° 1, 72-80.
- (3) C. BENOIT A LA GUILLAUME. — *D. E. S.*, 1954.
- (4) C. BENOIT A LA GUILLAUME. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 704-707.
- (5) H. B. BRIGGS et R. C. FLECHTER. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, n° 6, 1342-1346.
- (6) W. C. DASH et R. NEWMAN. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, n° 4, 1151-1155.
- (7) R. N. HALL. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, n° 2, 387.
- (8) J. R. HAYNES et H. B. BRIGGS. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, n° 4, 647.
- (9) Voir par exemple : C. C. KLINK et J. H. SHULMAN. — *Solid State Physics*, 1957, **5**, 97-182. F. Seitz et D. Turnbull, éditeurs.

- (10) S. A. KULIN et A. D. KURTZ. — *Acta Metallurgica*, 1954, **2**, n° 2, 354-356.
- (11) J. J. LOFERSKI et P. RAPPAPORT. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, n° 6, 1861-1863.
- (12) G. G. MACFARLANE et V. ROBERTS. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, n° 6, 1714-1716.
- G. G. MACFARLANE, T. P. MCLEAN, J. E. QUARRINGTON et V. ROBERTS. — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, n° 6, 1377-1383.
- (13) J. P. MCKELVEY. — *Phys. Rev.*, 1957, **106**, n° 5, 910-917.
- (14) R. NEWMAN. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, n° 6, 1313-1314.
- (15) R. NEWMAN. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, n° 6, 1715.
- (16) W. T. READ. — *Philos. Mag.*, 1954, **45**, n° 367, 775-796.
- (17) S. ROY MORRISON. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, n° 3, 619-623.
- (18) W. SHOCKLEY et W. T. READ. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, n° 5, 835-842.
- (19) R. G. SHULMAN et B. J. WYLUDA. — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, n° 6, 1455-1457.
- (20) W. VAN ROOSBROECK et W. SHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, n° 6, 1558-1560.
- (21) F. L. VOGEL, W. G. PFANN, H. E. COREY et E. E. THOMAS. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, n° 3, 489-490.
- (22) G. K. WERTHEIM et G. L. PEARSON. — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, n° 3, 694-698.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Conduction sous fort champ électrique
dans les semi-conducteurs.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

